

平成28年度 修士論文

共スパッタリング法による機能性金属添加
酸化タンタル薄膜の作製とその発光特性の評価

指導教員 花泉 修 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

島田 桂佑

目次

第1章 緒言	4
1-1 研究背景	4
1-2 研究目的	5
1-3 論文構成	5
第2章 酸化タンタル薄膜の作製及び評価方法	6
2-1 はじめに	6
2-2 酸化タンタル薄膜の作製	6
2-2-1 高周波マグネトロンスパッタリング法	7
2-2-2 アニール処理	9
2-3 発光特性の評価	9
2-4 透過率の評価	10
2-5 結晶性の評価	11
2-6 組成分析	12
2-7 まとめ	14
第3章 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	15
3-1 はじめに	15
3-2 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	15
3-2-1 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果	16
3-2-2 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果	17
3-2-3 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	17
3-3 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製	19
3-4 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果	20
3-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)	22
3-5 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定	24
3-6 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	26
3-7 まとめ	30
第4章 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	31
4-1 はじめに	31
4-2 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	31
4-2-1 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果	32
4-2-2 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果	33
4-2-3 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	33
4-3 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製	35

4-4 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果.....	36
4-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)	38
4-5 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果	40
4-6 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	42
4-7 まとめ	46
第 5 章 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	47
5-1 はじめに.....	47
5-2 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価	47
5-2-1 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果.....	48
5-2-2 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果	49
5-2-3 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	49
5-3 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製	51
5-4 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果.....	52
5-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)	54
5-5 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果	56
5-6 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果	58
5-7 まとめ	62
第 6 章 結言	63
謝辞.....	65
参考文献	66

第1章 緒言

1-1 研究背景

世界の人口増加と生活の発展により、世界で消費されているエネルギーは増え続けていく傾向にある。また、多くのエネルギーは石油や石炭などの化石燃料によるものが多く、二酸化炭素の排出や化石燃料の枯渇等が問題となっている。また、原子力発電では、東日本大震災での原発事故などもあり、放射性物質に関しての安全性の面に不安がある。このようなことから、自然のエネルギーを利用した発電方式は必要とされている。特に、太陽電池は原子力、火力発電などに比べ燃料を必要とせずクリーンであり、太陽の光があるところであれば良く、海上等の設置も可能であるため、場所の制限が少ない。しかし、変換効率に関しての課題がある。変換効率の向上として、シリコン系太陽電池には相対光電流の効率の悪い存在する。[1-1]そこで、太陽電池表面に透明薄膜をつけることにより、シリコンの吸収波長外の太陽光スペクトルをシリコンの相対光電流の効率の良い波長内にする変換することで、より効率的に光を吸収する方法がある。

本研究で用いる五酸化タンタルは高屈折率（屈折率 $n > 2$ ）材料であり、DWDM 用の $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜フィルタなどに使用されている。また、太陽電池の反射防止剤にも使用されている。[1-2]その一方で、近年の研究で、熱処理を酸化タンタル薄膜から波長 600～650nm 付近にピークを持つ赤色の発光が確認されている。[1-3]これにより、五酸化タンタルがパッシブ素子用材料だけでなく、発光素子の材料として応用が期待されている。五酸化タンタルの利点として、1つ目は他の発光素子に使用されているリン（P）やヒ素（As）のように毒性がなく、人体や環境にほとんど無害であること、2つ目として、膜質が安定しているため、劣化がしにくい素材であること、3つ目として、融点が 1468°C と高温に強い点、スパッタリングでの低コストでの製造が可能である点が挙げられる。

本研究室での過去の研究で RF マグネトロンスパッタリング装置によって作製し、熱処理したノンドーパ酸化タンタル薄膜から様々なピーク波長を持つブロードな発光 [1-4]、希土類を添加した酸化タンタル薄膜から希土類由来の発光 [1-4][1-5][1-6][1-7]、銀を添加した試料から近赤外光を確認した。[1-8]また、エルビウムと銀を共添加したガラスからエルビウム由来の発光が銀粒子を添加することによって、銀粒子のプラズモン励起によって発光が増強されることが報告されている。[1-9]そこで、本研究室でエルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜を作製し評価したところ、エルビウム由来の発光が増強されることを確認した。[1-8]

私たちの作製した酸化タンタル薄膜を用いて、シリコン系太陽電池の効率の悪い波長帯の光を利用し、効率の良い波長帯の発光を得ることによって、太陽電池の高効率化に応用することを考えている。

1-2 研究目的

本研究では、酸化タンタルに添加した希土類由来の発光の増強を目的として試料の作製と評価をする。

無添加の酸化タンタル薄膜は作製条件によってピークが現れる波長が変わってしまう。本研究室では過去研究にて波長 600 nm を中心とするブロードな発光が確認されている [1-4]。また、酸化タンタル薄膜に希土類を添加することで特定の波長にピークを持った発光が得られる。ユウロピウムを添加すると波長 620 nm 付近に鋭いピークを持つ赤色の発光 [1-5]、イッテルビウムを添加すると波長 980 nm 付近に鋭いピークを持つ発光 [1-6]、ツリウムを添加すると 800 nm 付近にピークを持つ鋭い発光が確認できた [1-7]。また、本研究室でもエルビウムと共に銀を共添加した酸化タンタル物からエルビウム由来の発光が増強されたことが確認できた [1-8]。

本研究では、ユウロピウム、イッテルビウム、ツリウムの希土類と銀を添加することによる発光強度の変化が生じるのかを調査した。

1-3 論文構成

第 1 章は緒言である。

第 2 章は試料の作製方法及び評価方法について述べる。

第 3 章はユウロピウムと銀を添加した酸化タンタル薄膜の作製及び評価について述べる。

第 4 章はイッテルビウムと銀を添加した酸化タンタル薄膜の作製及び評価について述べる。

第 5 章はツリウムと銀を添加した酸化タンタル薄膜の作製及び評価について述べる。

第 6 章は結言である。

第2章 酸化タンタル薄膜の作製及び評価方法

2-1 はじめに

本章では、試料である酸化タンタル薄膜の作製方法と評価方法、及び、それらを行う際に使用した機器の説明をする。

2-2 酸化タンタル薄膜の作製

本研究の酸化タンタル薄膜の作製方法として、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。19.5 mm×19.5 mm×1 mm の石英 (SiO₂) 基板の上に酸化タンタル薄膜を成膜し、触針式段差計 (ULVAC DEKTAK³ST) により膜厚を測定した上で光学特性を調べるための測定を行なった。その後、ダイヤモンドワイヤーソーで4分割する。これは、試料を4分割することで膜質がほぼ同じ条件の試料を4つ用意することができ、試料の個体差を減らすことができる。

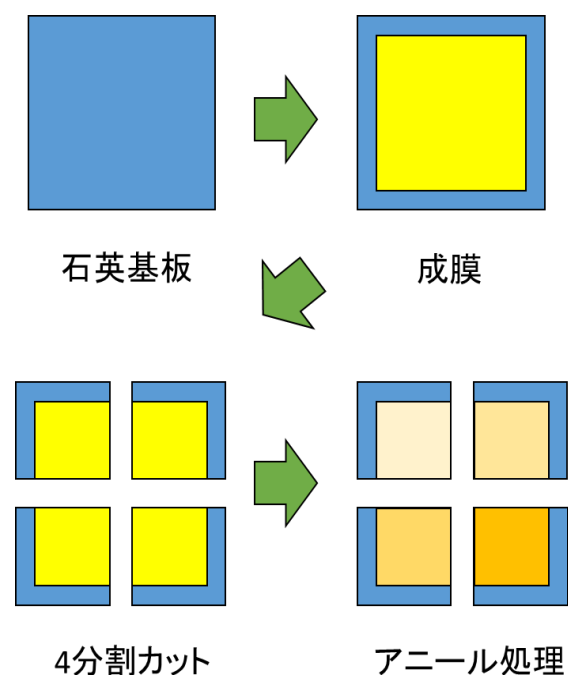


図 2-1 試料作製過程イメージ図

2-2-1 高周波マグネトロンスパッタリング法

スパッタリング法はチャンバ内を真空にし、Ar ガス等を導入して高電圧印加することによって、放電させ、ターゲット付近にプラズマを発生させる。それにより、正イオンが陰極側に引き寄せられ、陰極にあたるターゲット表面に衝突することでターゲットの粒子を叩き出す。その飛び散った原子を基板上に導いて成膜する方法がスパッタリング法である。

RF (Radio Frequency : 高周波) スパッタリング法とは、電源に高周波の交流電源を用いる。これは、交流電源なので、電流の向きが変化するが、電子は正イオンより軽く、正イオンより速く移動ができるため、ターゲット側に電子が密集し、ターゲット側が負に傾くため、正イオンがターゲット側に引き寄せることで、正イオンとターゲットを衝突させる方法である。この方法で絶縁物でも成膜が可能となった方法である。

マグネトロンスパッタリングはターゲット付近に磁石を用いて、磁場を発生させ、ターゲット付近の電子を螺旋状に運動させることにより、ターゲット付近に濃度の高いプラズマ領域を作り、Ar 原子がターゲットに衝突しやすくし、成膜速度の向上などを目的とした方法である。

この二つを組み合わせ、より効率よく成膜する方法が RF マグネトロンスパッタリングである。図 2-2 にスパッタリングイメージ図、図 2-3 にスパッタリング装置の概略図を示す。

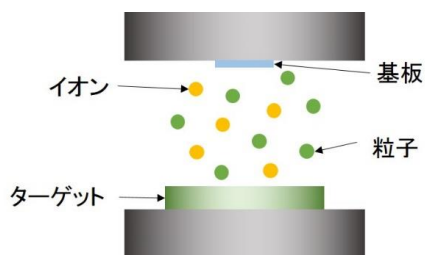


図 2-2 スパッタリングイメージ図

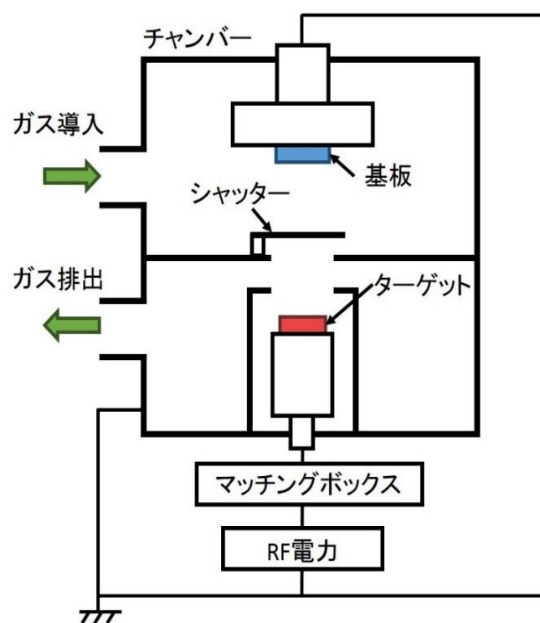


図 2-3 スパッタリング概略図

本研究で使用したスパッタリング装置は、本研究室所有の装置のスパッタリング装置 (ULVAC:SH350-SE) を用いた。使用装置を図 2-4 に示す。ターゲットには直径 100 mm の Ta_2O_5 (純度 99.99 %) ターゲットを使用した。また、今回使用したタブレットは Eu_2O_3 (純度 99.9 %)、 Yb_2O_3 (純度 99.9 %)、 Tm_2O_3 (純度 99.9 %)、Ag (純度 99.99 %) の 4 種類を使用した。ターゲット上にタブレットを置き、共スパッタリングすることで添加した。それぞれのタブレットの大きさは直径 20 mm の厚さ 3 mm のものを使用した。Ag タブレットに関しては 4 分割して行った。Ag タブレットを加工した理由として細かな濃度の調節が可能な点と、均等な間隔で置くことにより、成膜時の Ag 粒子の偏りが軽減されると考え、4 分割カットすることを行った。実際のターゲットの配置例を図 2-5 に示す。



図 2-4 スパッタリング装置 (ULVAC:SH350-SE)

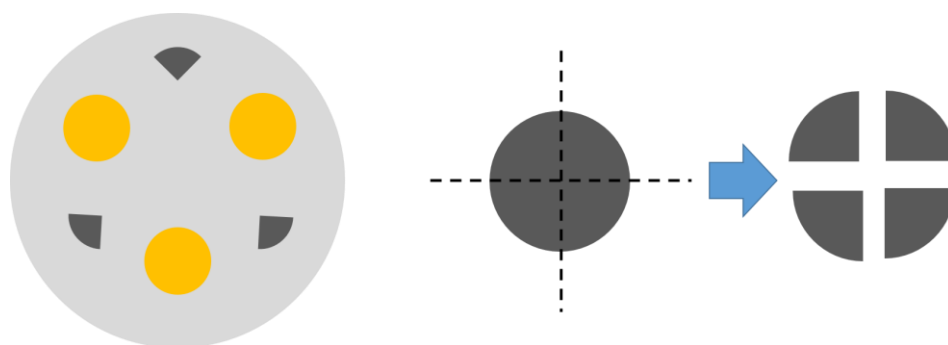


図 2-5 スパッタリング時のターゲット及びタブレットのイメージ

2-2-2 アニール処理

スパッタリングを行った後、4 分割にした試料は本研究室が所有している電気炉（デンケン KDF : S70）を用いて、空気中でのアニール処理を行った。使用装置を図 2-6 に示す。また、本研究の試料のアニール条件は表 2-1 に示す。



図 2-6 電気炉（デンケン KDF : S70）

図 2-1 試料のアニール条件

温度(°C)	700	800	900	1000
上昇時間(min)	40			60
保持時間(min)	20			
雰囲気	空気中			

2-3 発光特性の評価

本研究では、試料の発光のピークや強度の測定方法として、フォトルミネッセンス（PL）測定法を用いた。一般的に、物質に何らかの形でエネルギーを与えることにより、物質中に存在する電子が基底状態から励起状態へと遷移する。その後、遷移した電子が励起状態から基底状態へ戻る。その時のエネルギー差が何らかの形で放射される。このエネルギー差が光として放射される現象をルミネッセンス（luminescence）と言う。特に、光でエネルギーが与えられた場合をフォトルミネッセンス（Photo luminescence : PL）と言う。

本研究で使用した測定系を図 2-7 に示す。励起光源として、波長 325 nm の He-Cd レーザー（金門光波 : IK3201R-F）を使用した。レーザー光は焦点距離 100 mm の集光レンズを用いて集光し試料に照射する。その時の試料からの発光を集光レンズで集光し、励起光を観測しないよう、カットフィルタに光を通し、分光器（日本ローパー SpectraPro2150i）を用いて、試料の発光の分光を行い、局微弱用 CCD 検出器（日本ローパー PIXIS100B）を用いて測定を行った。本研究のスペクトル測定は CCD 検出器を用いて行われるため、検出気の波長域ごとの感度を考慮する必要がある。そのため、試料にレーザーを照射していない状態でのバックグラウンドの測定を行い、試料にレーザー照射時と照射していない時の差を PL 測定データとした。したがって、本研究での PL スペクトルは補正を加えたものを示す。

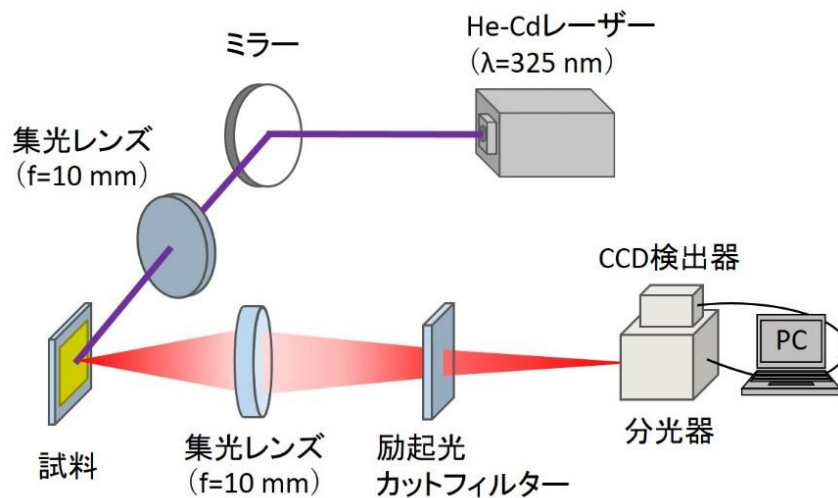


図 2-7 PL 測定系

2-4 透過率の評価

試料の透過率の評価のために本研究室の所有する分光光度計（MPC3100, UV3101PC）を用いて測定を行った。使用機器を図 2-8 に示す。分光光度計とは、一般的に光源から出た光を波長ごとに分ける部分(分光部)と、分光し試料に当て光の弱くなる程度を測定する部分(光度計)から成り立っている。

本研究で作製した試料は、標準試料室とフィルムフォルダにより透過率を測定する。照射時光の範囲は 300 nm～1000 nm とした。試料に入射光の強さを I_{in} とし、透過した光の強さを I_{out} とする。また、石英基板上に成膜するので、補正のため石英基板のみの透過率 A とすると、薄膜のみの透過率 T [%]は

$$T[\%] = \frac{I_{in}}{I_{out} \times A} \times 100$$

として評価を行った。



図 2-8 分光光度計（MPC3100, UV3101PC）

2-5 結晶性の評価

本研究では、試料はアニールすると結晶性が変化する。さらに、アニール温度によって同スパッタリング条件で作製した薄膜でも結晶性が異なることが過去の研究で確認された。そこで、本研究でも、試料の結晶性の評価を大学所有の X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 装置 (Rigaku RINT2200) を用いて行った。使用装置を図 2-9 に示す。

X 線回折の原理として、図 2-10 を示す。物質が結晶構造を持っている場合、規則的に配列した複数の原子が作る面 (原子網面) が存在する。隣の同じ面とは、入射した X 線の間隔に伝搬距離差が生じる。この二つの面間を d 、面の法線に対する入射角を θ とすると、図 2-9 のように $2d\sin\theta$ の距離差が生じることになる。この値が、

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

となるとき、干渉によって強め合うことになる。これを観測することによって面間距離 d を求めることができる。また、面間距離を知ることによって物質内の結晶構造を調べることができる。[2-1]

本研究で用いた X 線は、波長 1.5418 nm の CuK α 線あり、本研究の測定では $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で測定を行った。



図 2-9 X 線回折装置 (Rigaku RINT2200)

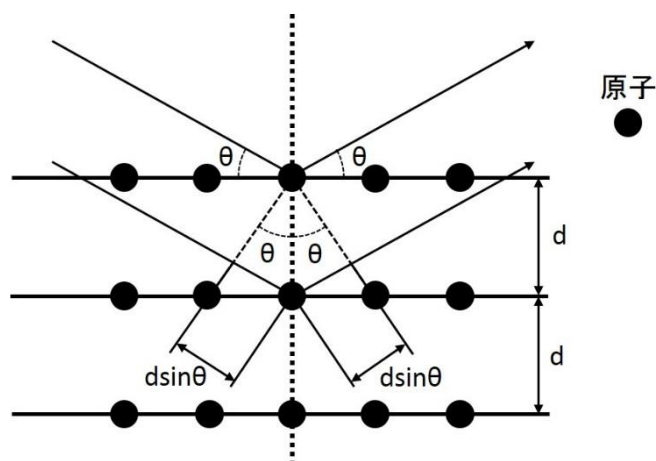


図 2-10 X 線回折原理説明

2-6 組成分析

本研究では、作製した薄膜に機能性材料がどの程度添加されたか調べるため定性分析を行って、発光特性との関連性を調査した。分析をするため使用した機器は大学所有の電子線マイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer：EPMA）（島津 Kratos EPMA-1610）を用いて行った。使用機器の写真は図 2-11 に示す。

EPMA とは、加速した電子線を試料に照射することにより試料の原子内の電子を弾き出すことにより、外殻にある電子を遷移させ、遷移する際のエネルギーの差異から、図 2-12 のように複数の反応を得る。この時これらのうち、放射される特性 X 線の波長と強度からどのような元素がどこにどれだけあるかどうかを分析する装置であり、固体試料の分析をほぼ完全に非破壊で分析できるという利点を持つ。また、同時に発生する電子や光の信号も利用して形状・電気的特性・結晶状態も分析も行うことができる。[2-2]



図 2-11 電子線マイクロアナライザ（島津 Kratos EPMA-1610）

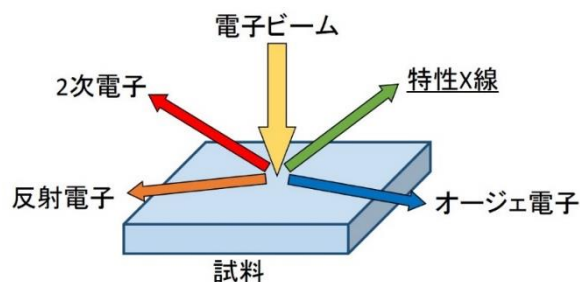


図 2-12 EPMA 時電子線照射イメージ

EPMA の構造イメージ図を図 2-13 に示す。真空にした装置内で電子銃から出た電子は電子レンズにより集光し、走査コイルにより試料表面上で走査される。試料から放出された X 線は、X 線検出器によって検出される。本研究で使用した EPMA の X 線検出器に用いられた分光結晶は、フッ化リチウム (LiF)、二水素リン酸アンモニウム (ADP)、酸性フタル酸ルビジウム (RAP) であり、面間隔はそれぞれ 2.01 \AA 、 5.32 \AA 、 13.05 \AA である。分光結晶を用いた X 線の検出では、 d は結晶の面間隔、 θ は入射角・反射 (回折) 角、 λ は X 線の波長、 n は正の整数とし、

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

の式より、X 線の波長を求める。このとき $0 \leq \sin\theta \leq 1$ であるから $0 \leq \lambda \leq 2d$ となり、 $\lambda/2$ より大きな d の値の結晶が必要である。定性分析の測定結果例を図 2-14 に示す。

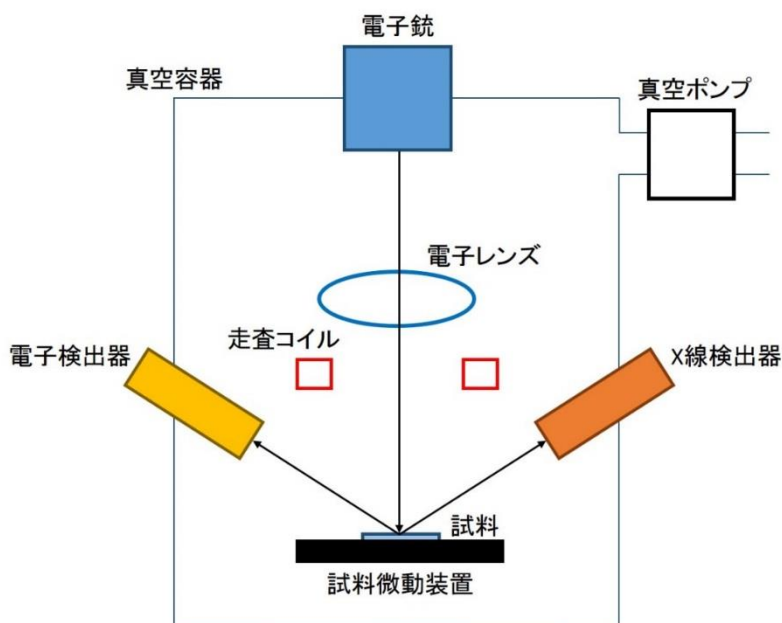


図 2-13 EPMA 構造

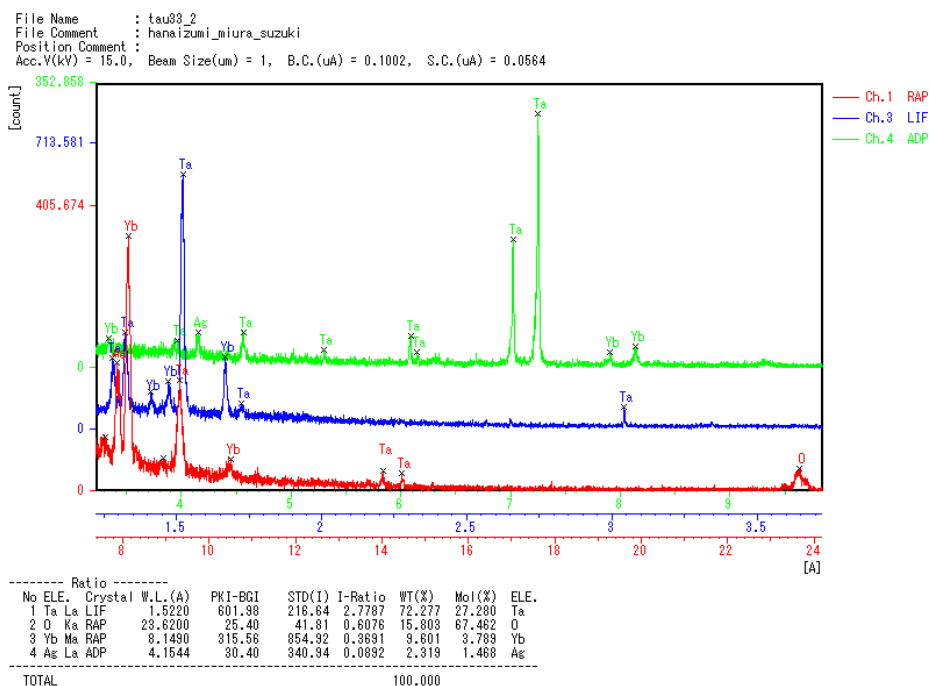


図 2-14 EPMA 測定結果例

2-7 まとめ

本章では、本研究で使用した試料の作製及び評価方法に使用した機器について説明を述べた。

まず、試料の作製方法に関して、RF マグネトロンスパッタリングと電気炉を用いたアニール処理について説明した。

次に、試料の評価方法に関して述べた。発光特性の評価として、PL 測定法について、透過率の評価として、使用した分光高度計について、試料の結晶性の評価として、XRD 法について、そして、試料の組成分析として、EPMA について説明した。

第 3 章 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・

評価

3-1 はじめに

本章では、Eu と Ag を共添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$) 薄膜の作製とその特性の評価を述べる。

本研究室の過去の研究で、Eu を添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$) 薄膜から Eu^{3+} 由来の波長 620 nm の発光が確認されている[1-5]。また、過去の研究でスパッタリング法を用いて作製した Er と Ag を共添加した酸化タンタル薄膜から Er^{3+} 由来の発光が増強されることが確認されている。[1-8]そこで、スパッタリング法を用いて作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜に Ag を添加することによって Eu^{3+} 由来の発光が増強されるか確認をした。

3-2 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の特性と比較するために $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜を第 2 章で記述した RF マグネトロンスパッタリング装置と電気炉を用いて作製をした。この試料の膜厚は $1.58\text{ }\mu\text{m}$ であった。スパッタリング時のターゲットやタブレットの配置を図 3-1 に示す。成膜には、 Ta_2O_5 ターゲットと Eu_2O_3 タブレットを使用した。 Eu_2O_3 は 3 価の Eu イオン (Eu^{3+}) を有している。 Eu^{3+} エネルギー準位を図 3-2 に示す。試料のスパッタリング条件を表 3-1 に示す。[3-1]

試料作製後、第 2 章で述べた試料の発光特性を PL 測定法、アニール温度によって変化する結晶性に関して、XRD 測定と透過率測定を用いて測定を行った。

表 3-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜のスパッタリング条件

Eu_2O_3 タブレット枚数 (枚)	2
RF 電力(W)	200
Ar ガス流量(sccm)	15

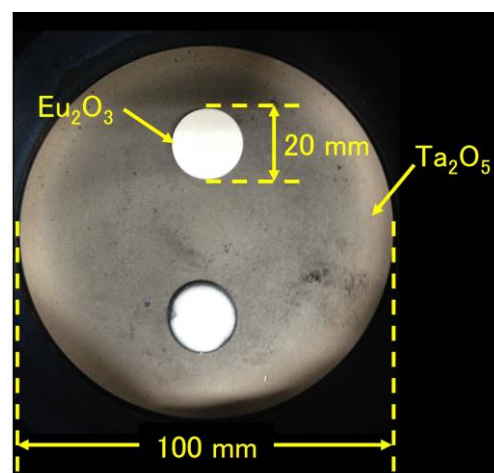


図 3-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜のスパッタリング時ターゲット配置図

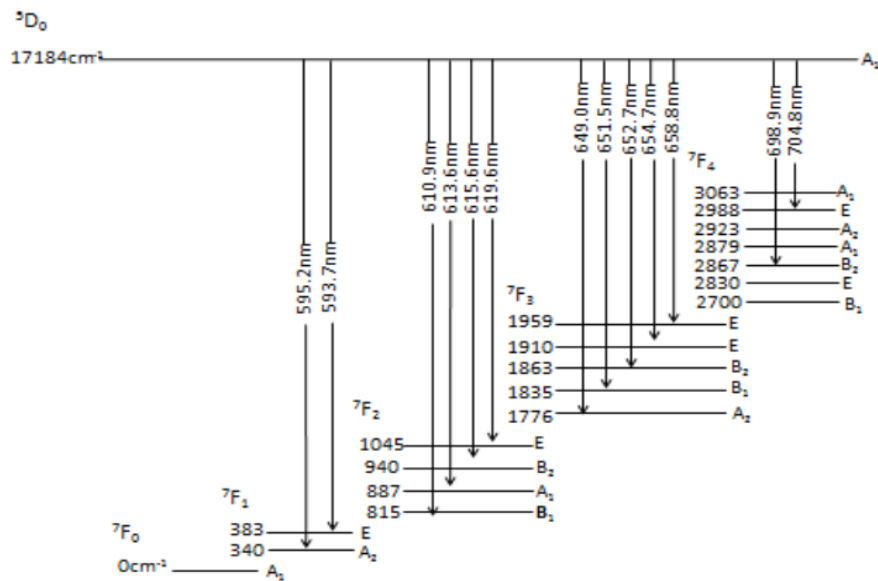


図 3-2 Eu^{3+} エネルギー準位

3-2-1 ユロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

表 3-1 の条件で作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の PL 測定を行い、その結果を図 3-3 にまとめた。PL 測定の結果より、全ての試料から 615 nm 付近の特に強い発光を確認した。これは、 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の遷移による発光であると考えられる。また、1000°C でアニールした試料から最も高い PL ピークを確認でき、他の試料のピークよりも鋭くなっていることが確認できた。

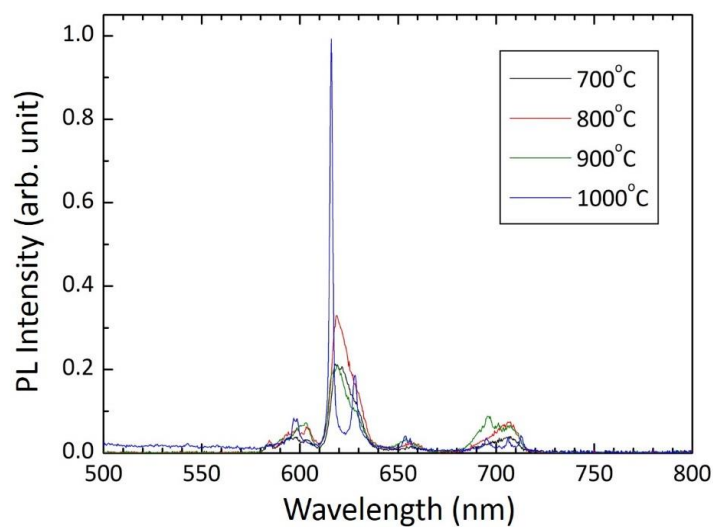


図 3-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の PL 測定結果

3-2-2 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果

3-2-1 節の PL 測定結果よりアニール温度によって、発光特性の変化していることを確認した。次に異なる光学特性を調べるために第 2 章で述べた透過率測定を行った。測定結果は図 3-4 に示す。

図 3-4 より、700、800℃でアニールした試料は波長 350 nm 付近から低下、900、1000℃でアニールした試料は波長 500 nm 付近から低下していることが確認された。このことから、アニール温度が 800℃と 900℃を境界として薄膜の膜質が変化していると考えられる。

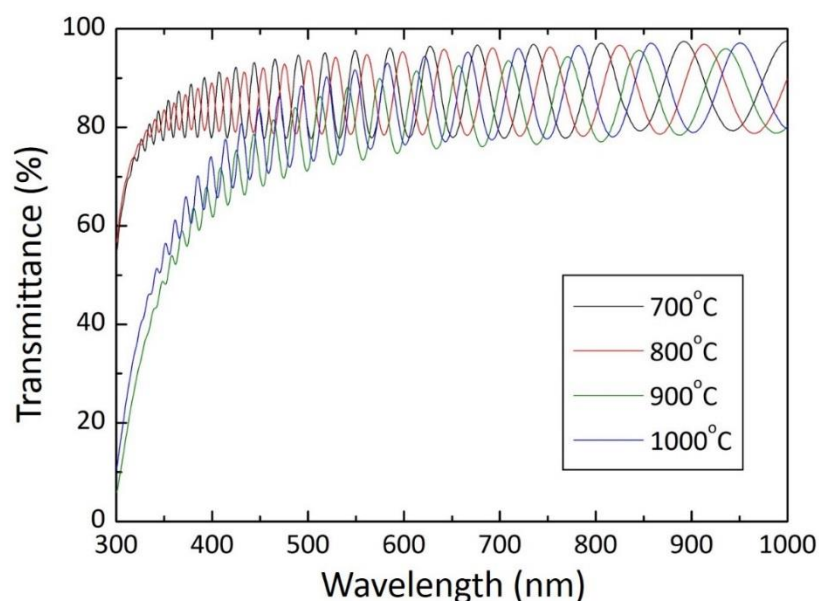


図 3-4 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の透過率測定結果

3-2-3 ユウロピウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

アニール温度によって $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の PL ピークの差が確認され、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の状態が変化していると考え、XRD 測定による結晶性の評価を行った。測定結果は図 3-5 に示す。アニール温度が 700、800℃の試料からは目立ったピークが確認できず、非結晶であると考えられる。アニール温度が 900、1000℃の試料からはピークが確認でき、データベースを用いて照合を行った。1000℃の試料の照合結果を図 3-6、図 3-7 に示す。900、1000℃の試料共に Ta_2O_5 の結晶構造が確認された。[3-1]また、1000℃の試料から $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ の結晶構造が確認できた。[3-2]PL 測定の結果と比較すると 1000℃の試料の方が 900℃の試料より PL 強度が大きいことから、 $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ は PL 強度に影響があると考えられる。

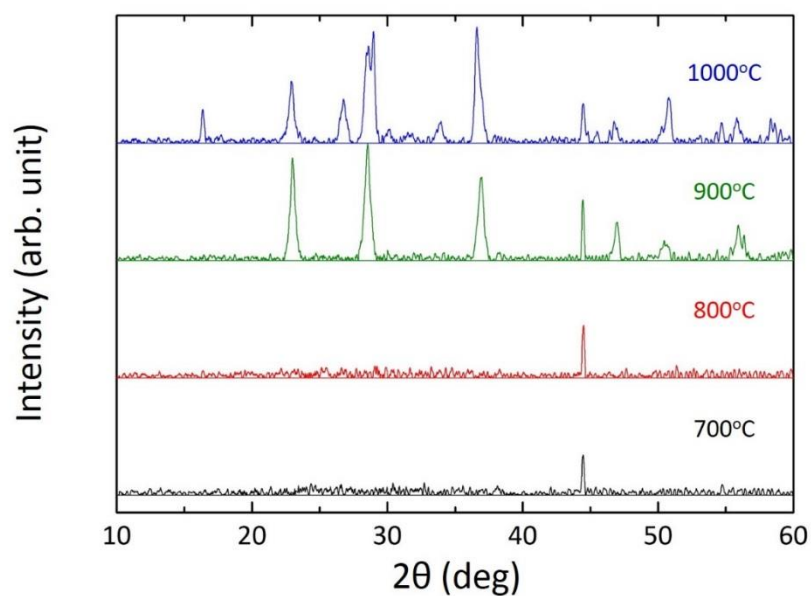


図 3-5 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の XRD 測定結果

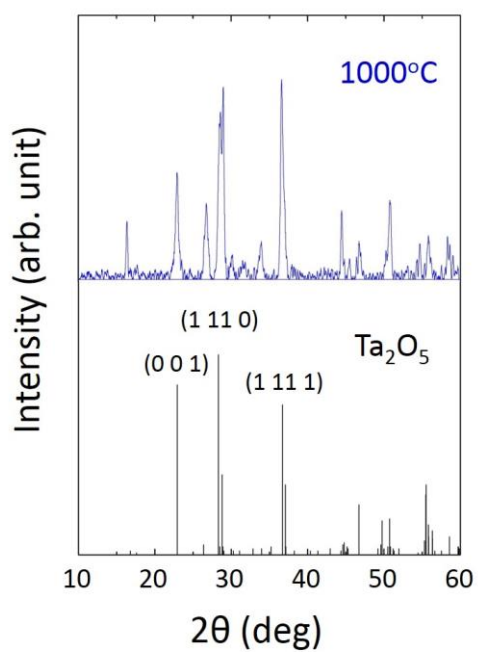


図 3-6 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜（アニール温度 1000°C）の XRD 測定結果と Ta_2O_5 の文献値

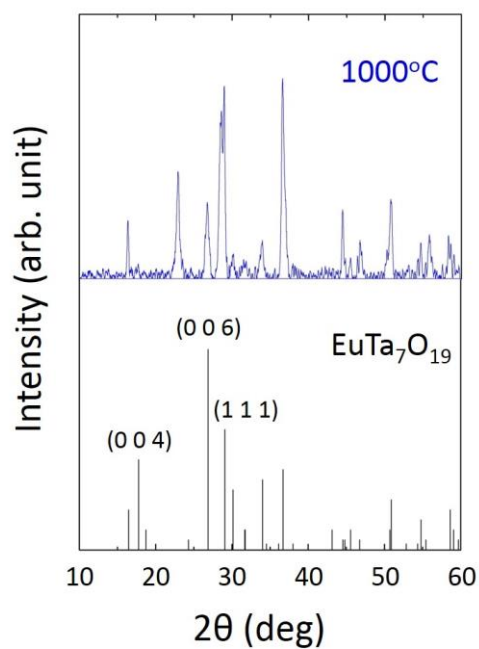


図 3-7 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜（アニール温度 1000°C）の XRD 測定結果と $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ の文献値

3-3 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製

$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の作製条件に関して表 3-2 にまとめる。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜を作製する際、Ag の濃度によって光学特性にどのような変化が起きるか比較をするため、スパッタリング時に使用する使用する Eu_2O_3 のタブレット枚数は 2 枚に統一し、Ag のタブレットを $1/4 \times 2 \sim 1/4 \times 8$ 枚と変えて合計 7 種類の試料を作製した。図 3-8 にスパッタリング時のターゲット配置図を示す。また、タブレットの枚数で Ag の添加量に変化しているか確認するために EPMA を使用して濃度を測定した。試料の膜厚と Ag 濃度を表 3-3 にまとめ、タブレット枚数と Ag 濃度との関係を図 3-10 にまとめた。図 3-9 より Ag 濃度が最も多いのは Ag タブレットを最も多く使用している $1/4 \times 8$ 枚の試料であった。しかし、Ag タブレットの枚数に対する Ag 濃度のばらつきが生じてしまった。これは、スパッタリング時の Ta_2O_5 ターゲットに凹凸があることによって、ターゲットのスパッタされる面積に差が生じたことが原因だと考えられる。

表 3-2 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜のスパッタリング条件

Eu_2O_3 タブレット枚数	2
Ag タブレット枚数	$1/4 \times 2$
	$1/4 \times 3$
	$1/4 \times 4$
	$1/4 \times 5$
	$1/4 \times 6$
	$1/4 \times 7$
	$1/4 \times 8$
RF 電力 (W)	200
Ar ガス流量 (sccm)	15

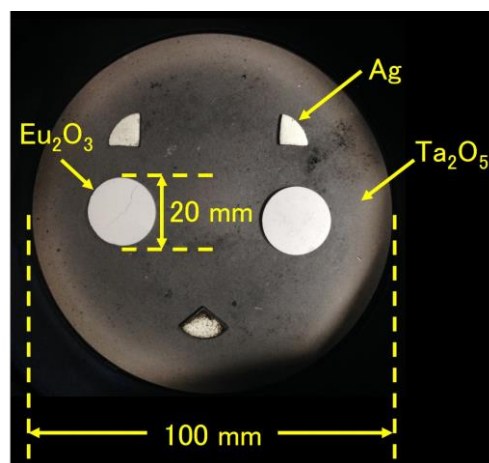


図 3-8 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜のスパッタリング時ターゲット配置例

表 3-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜のタブレット枚数別の膜厚と Ag 濃度

Ag タブレット枚数	$1/4 \times 2$	$1/4 \times 3$	$1/4 \times 4$	$1/4 \times 5$	$1/4 \times 6$	$1/4 \times 7$	$1/4 \times 8$
膜厚 (μm)	1.57	1.52	1.58	1.61	1.57	1.62	1.63
Ag 濃度 (mol%)	1.625	2.453	3.348	1.790	3.248	3.465	4.192

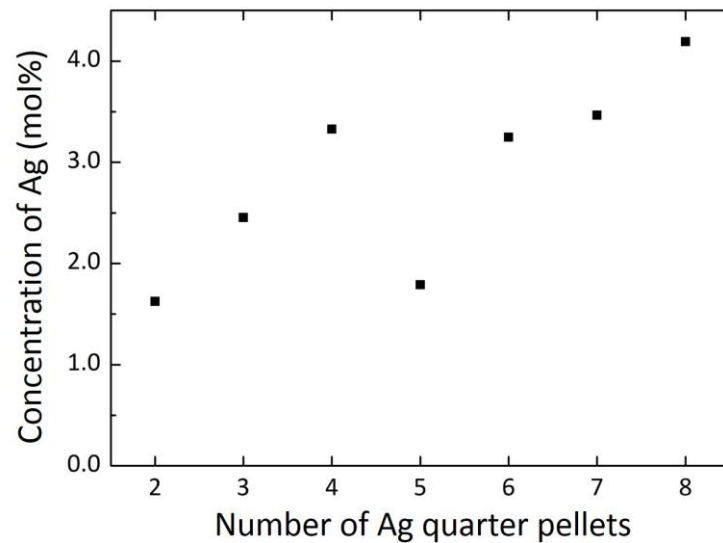


図 3-9 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu,Ag}$ 薄膜の Ag タブレット枚数と Ag 濃度

3-4 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

3-3 節で述べた $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu,Ag}$ 薄膜の PL 測定を行った。測定結果は Ag タブレット $1/4 \times 2$ 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 5$ 枚 (1.790 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 8$ 枚 (Ag 濃度 4.192 mol%) の 3 種類の試料をそれぞれ図 3-10、図 3-11、図 3-12 に示す。

図 3-10、図 3-11、図 3-12 より全ての試料から 615 nm から特に強い発光を確認した。この発光は $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜からも確認しているので、 Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の遷移による発光であると考えられる。また、Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 以外の試料では 1000°C でアニールした試料から最も高い PL 強度が得ることが出来た。肉眼では赤い発光を確認することが出来た。

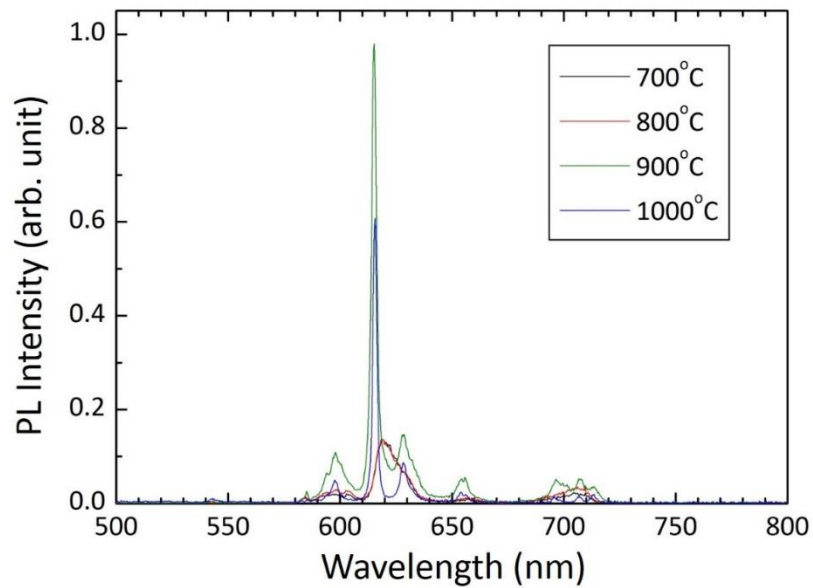


図 3-10 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の PL 測定結果

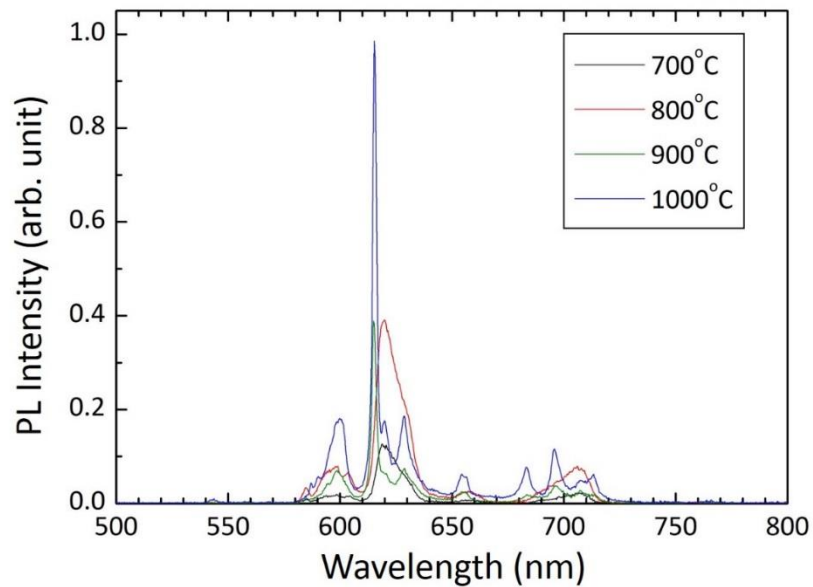


図 3-11 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 1.790mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の PL 測定結果

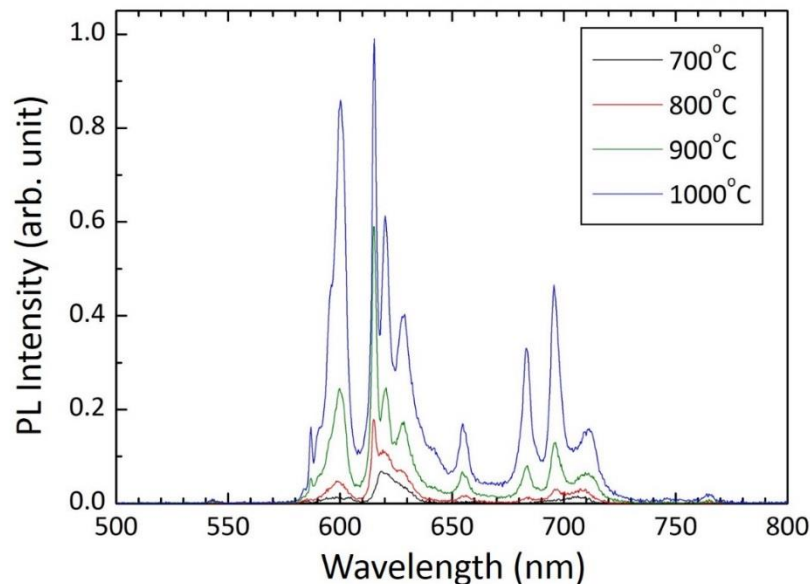


図 3-12 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 4.192 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の PL 測定結果

3-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)

Ag を添加することによる PL 強度の変化を調べるために、3-2 節での Ta₂O₅:Eu 薄膜と 3-4 節での Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜(Ag 濃度 1.790 mol%)の PL 測定結果の比較をした。その結果を図 3-13 に示す。

図 3-13 より、Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜(Ag 濃度 1.790 mol%)の方が PL 強度の高いことが確認できた。これによって、Ag 添加によって PL 強度の増強を確認した。

次に Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の Ag 濃度別の PL 強度の比較を行った。アニール温度 1000°C での Eu³⁺由来の 615 nm 付近のピーク値を用いた。また、Ta₂O₅:Eu 薄膜は Ag 濃度 0.0 mol% とした。図 3-14 に示す。

図 3-14 の結果より、Ag 濃度 1.790mol%で最も強い発光が得られた。また、1.790~3.248 mol%の範囲で強い発光が得られた。したがって、発光を強める Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の最適な Ag 濃度はこの範囲だと考えられる。

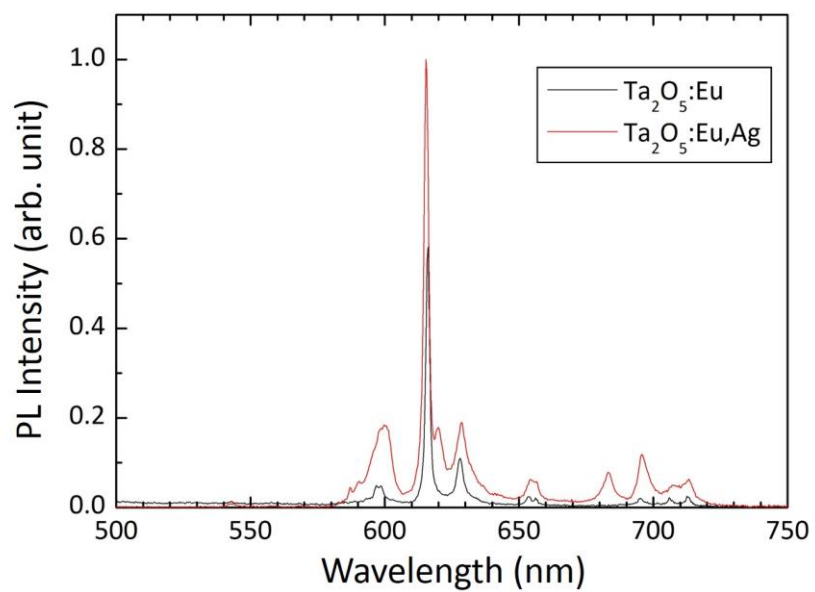


図 3-13 Ta₂O₅:Eu 薄膜と Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の PL 測定結果（アニール温度 1000℃）

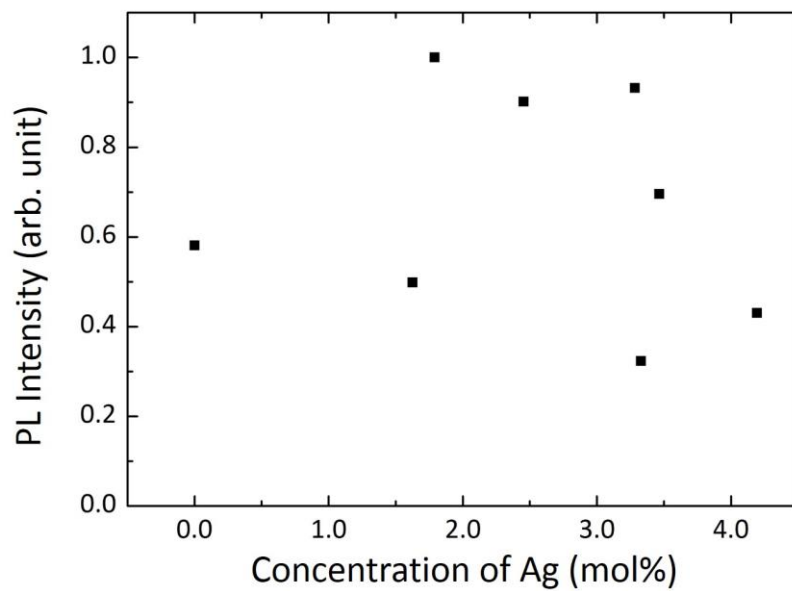


図 3-14 アニール温度 1000℃の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の Ag 濃度と PL 測定結果（波長 615 nm）

3-5 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定

$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の透過率の測定は分光光度計を用いて薄膜の光学特性の調査をした。 Ag を添加した Ta_2O_5 薄膜での反射率の測定では、照射光波長 320 nm と 520 nm 付近で反射率が低下し、370 nm 付近で反射率が高くなること報告されている。[3-4] また、金属ナノ粒子のプラズモン励起による薄膜内の局所電場の存在を、透過率の測定によって確認することができるという報告もある。[3-5] そのため、 Ag 粒子による透過率の変化を確認するために行った。測定結果として、 Ag タブレット 1/4×2 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%)、 Ag タブレット 1/4×5 枚 (1.790 mol%)、 Ag タブレット 1/4×8 枚 (Ag 濃度 4.192 mol%) の 3 種類の試料をそれぞれ図 3-15、図 3-16、図 3-17 に示す。

$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の透過率は $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜の透過率と比較すると 1000℃の透過率が少し低くなっている。PL 測定の結果を見ると 1000℃でアニールした Ag 濃度 1.625 mol% の試料の方が 1000℃でアニールした $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜の PL 強度よりも大きくなっている。 Ag 濃度 1.790 mol% と 4.192 mol% の試料の透過率は 700℃でアニールした試料の透過率が 500 nm 付近を中心として減少している。これはアニールをしたが、薄膜が透明でなく、肉眼で黒色になっていたのを確認したため、透過率が下がったと考えられる。今回の場合では 370 nm 付近で大きな変化は見られなかったため、 Ag 粒子による影響は無いと考えられる。

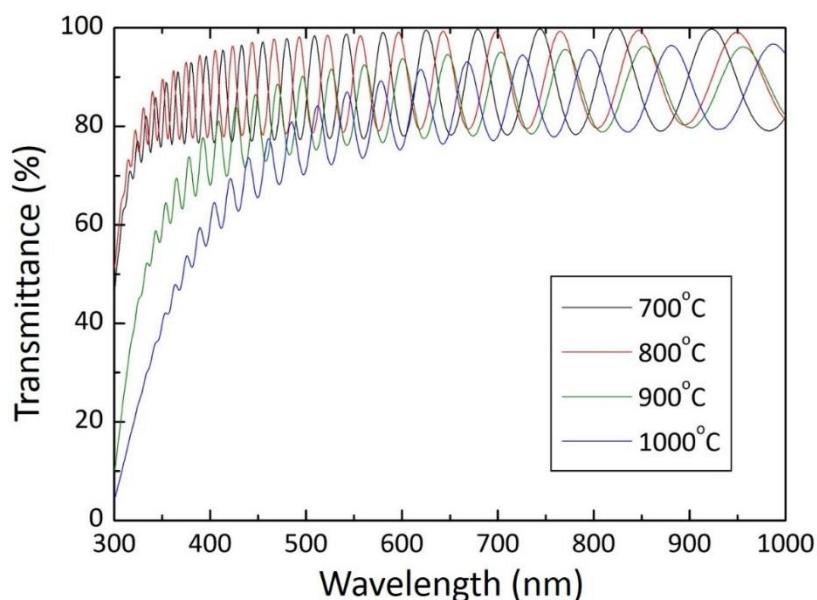


図 3-15 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の透過率測定結果

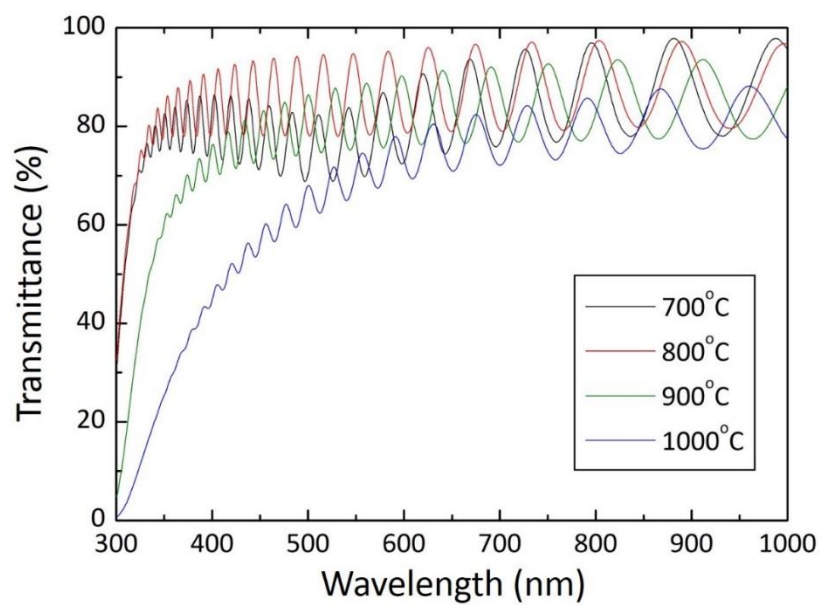


図 3-16 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 1.790 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の透過率測定結果

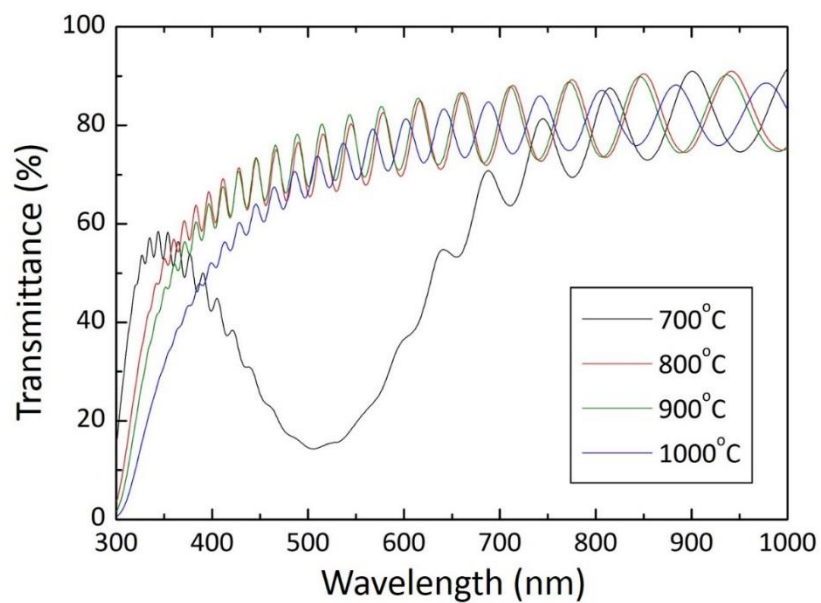


図 3-17 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 4.192 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の透過率測定結果

3-6 ユウロピウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

アニール温度や Ag 濃度によって $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{Eu,Ag}$ 薄膜の PL ピークの差が確認され、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{Eu,Ag}$ 薄膜の状態が変化していると考え、XRD 測定を行った。測定結果は、3-5 節の透過率測定同様、Ag タブレット $1/4\times 2$ 枚(Ag 濃度 1.625 mol%)、Ag タブレット $1/4\times 5$ 枚(1.790 mol%)、Ag タブレット $1/4\times 8$ 枚(4.192 mol%)の 3 種類の試料に関して、データベースでの照合結果も含め、図 3-18～図 3-26 に示す。

Ag 濃度 1.625 mol%の試料に関して、700℃と 800℃の試料からはピークは確認できず、非晶質であると考えられる。900℃と 1000℃の試料から Ta_2O_5 の結晶が確認した。[3-1]また、1000℃の試料からは $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ の結晶も確認した[3-2]。Ag 濃度 1.790 mol%の試料に関して、700℃と 800℃でアニールした試料からはピークが確認できず、非晶質であると考えられる。900℃と 1000℃の試料から Ta_2O_5 の結晶が確認し[3-1]、1000℃の試料はさらに $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認できた。[3-6]Ag 濃度 4.192 mol%の試料に関して、700℃の試料からはピークが確認できず、非晶質であると考えられる。また、800℃、900℃、1000℃の試料から Ta_2O_5 、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認できた。[3-1][3-6]この結果より、アニール温度によって結晶構造が変化することが確認できた。Ag 濃度 4.192 mol%の試料からは他の Ag 濃度の低い試料からは確認されなかった $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が 800℃の比較的低い温度でのアニールでも確認できた。アニール温度だけでなく、薄膜中の濃度によっても結晶構造に影響があるのでないかと考えられる。

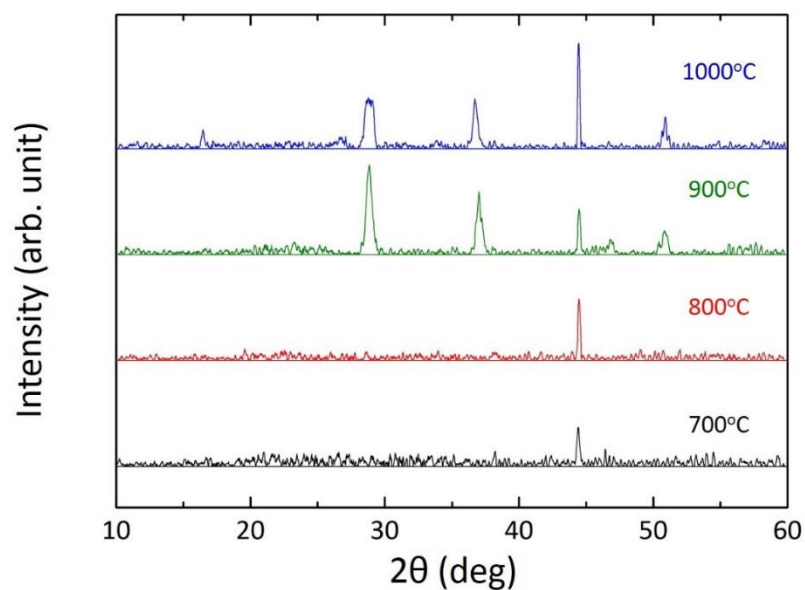


図 3-18 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果

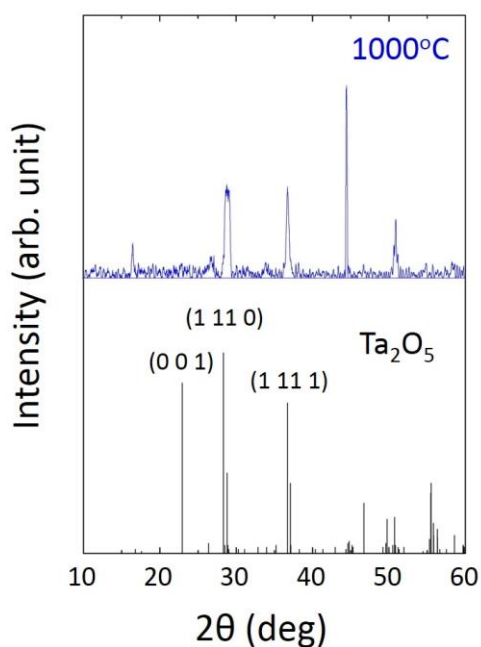


図 3-19 Ag 濃度 1.625 mol% (アニール温度 1000°C) の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

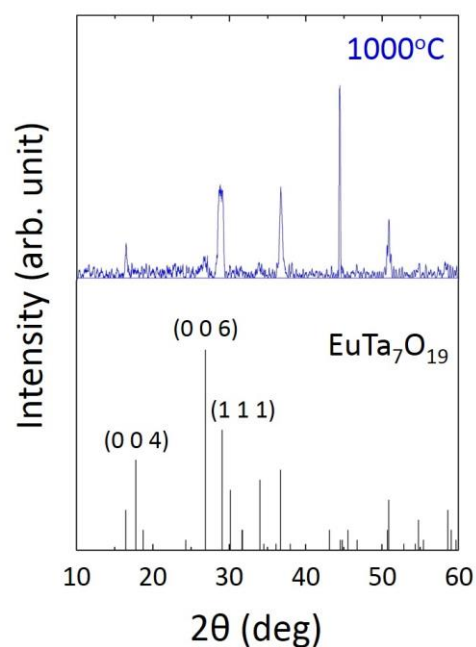


図 3-20 Ag 濃度 1.625 mol% (アニール温度 1000°C) の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果と EuTa₇O₁₉ の文献値

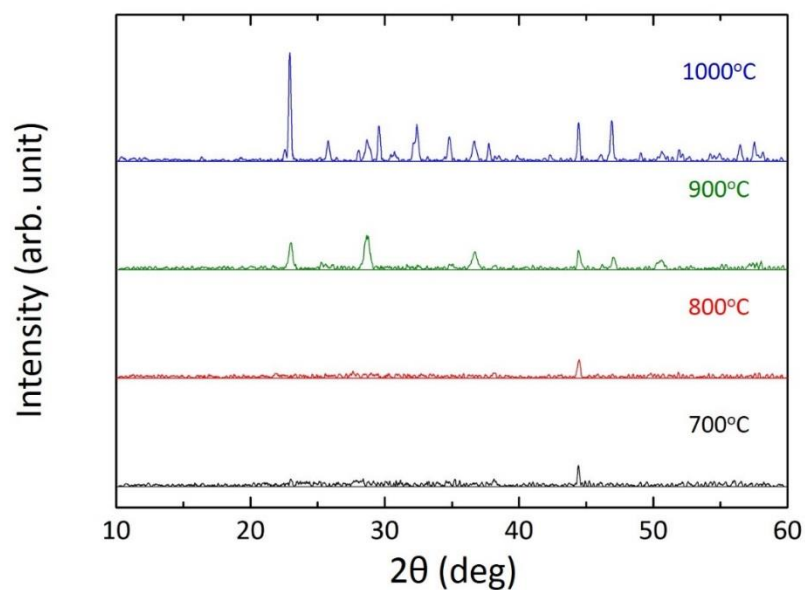


図 3-21 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 1.790 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果

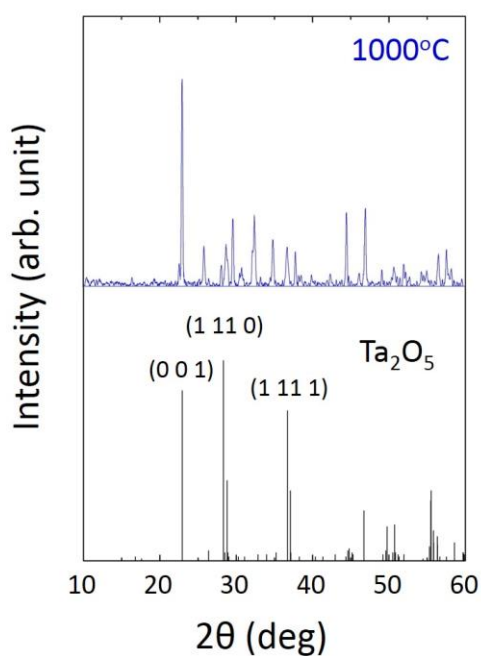


図 3-22 Ag 濃度 1.790 mol%(アニール温度 1000°C)の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

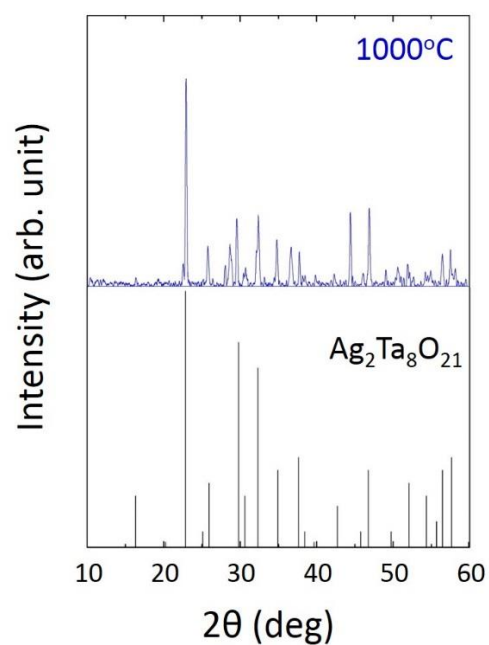


図 3-23 Ag 濃度 1.790 mol%(アニール温度 1000°C)の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

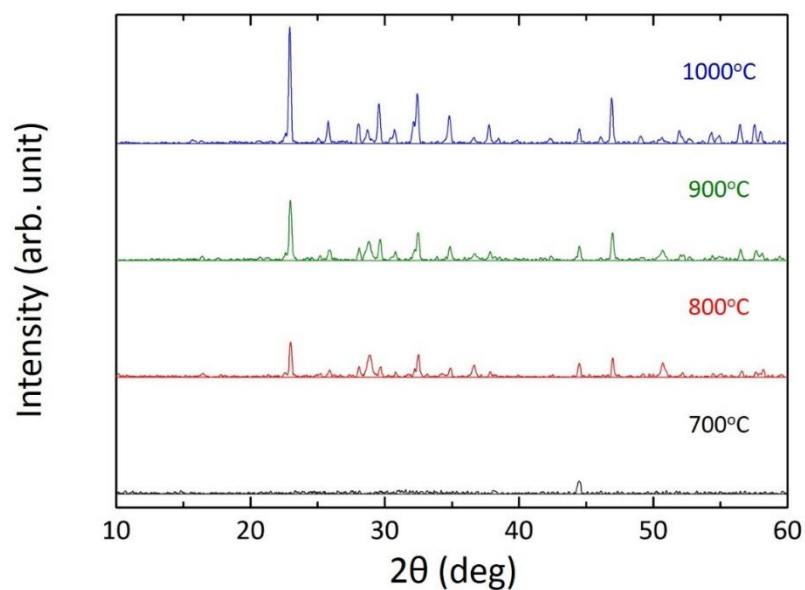


図 3-24 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 4.192 mol%) 添加
Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果

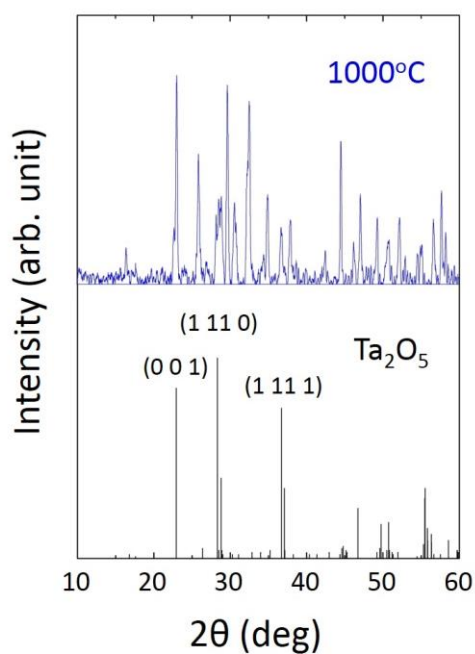


図 3-25 Ag 濃度 4.192 mol%(アニール温
度 1000°C)の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD
測定結果と Ta₂O₅ の文献値

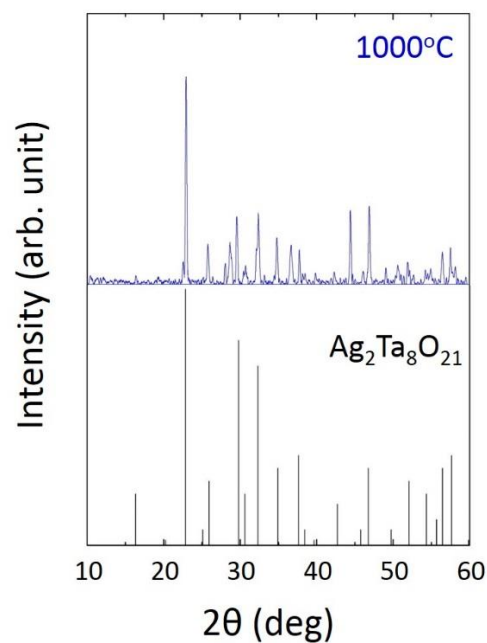


図 3-26 Ag 濃度 4.192 mol%(アニール温
度 1000°C)の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD
測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

3-7 まとめ

本章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜の作製と評価を行い、本研究室の過去研究と同様に、肉眼で赤色発光が確認でき、 Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の遷移による 615 nm 付近の特に強い発光を確認した。1000℃の試料より最も強度が高い発光が得られた。透過率測定より 700、800℃の試料と 900、1000℃の試料の薄膜の状態に違いがあることがわかった。XRD 測定より、900、1000℃の試料から Ta_2O_5 の結晶構造、また、1000℃の試料から $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ の結晶構造が確認できた。透過率測定と XRD 測定の結果より薄膜の結晶性と光学特性には関係があるのではないかと考えられる。

次に $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜の光学特性と比較し、Ag を添加することで特性がどのように変化するか調べた。Ag 濃度によって特性がどのように変化するか確認するために、Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。

PL 測定に関して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜と同様、 Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の遷移による 615 nm 付近のピークが最も強い発光であった。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の PL 強度を比較したところ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Eu,Ag}$ 薄膜の方が強い発光であった。今回の場合では Ag 濃度 1.790mol% の試料からの発光が最大強度であった。Ag 濃度との関係は、Ag 濃度 1.790～3.248mol% が強い PL ピークが得られる範囲だと考えられる。

透過率測定では、アニールによって透明にならなかった試料を除いて、アニール温度 1000℃の試料で透過率が低い値となった。照射光 300 nm で透過率最も低くなっていた。また、今回作製した薄膜から Ag 粒子による影響が見られなかった。

XRD による評価では、PL 強度が最も大きい試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。しかし、Ag 濃度の最も大きい試料からも $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認できたがこの試料からは強い発光が得られなかった。このことから、 Eu^{3+} 由来の 615 nm の発光をより強くするためには、Ag 濃度 1.8 mol%～3.3 mol%、アニール温度が 1000℃、そして、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

第4章 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・

評価

4-1 はじめに

本章では、Yb と Ag を共添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$) 薄膜の作製とその特性の評価を述べる。

本研究室の過去研究で、Yb を添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$) 薄膜から Yb^{3+} 由来の波長 980 nm の発光が確認されている。[1-6]そこで、スパッタリング法を用いて作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜に Ag を添加することによって Yb^{3+} 由来の発光が増強されるか確認をした。

4-2 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の特性と比較するために $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜を第 2 章で記述した RF マグネトロンスパッタリング装置と電気炉を用いて作製をした。この試料の膜厚は 1.47 μm であった。スパッタリング時のターゲットやタブレットの配置は図 4-1 に示す。今回使用した Yb_2O_3 タブレットは 3 個の Yb イオン (Yb^{3+}) を有している。 Yb^{3+} のエネルギー準位を図 4-2、試料のスパッタリング条件を表 4-1 に示す。[4-1]

試料作製後、第 3 章同様、試料の発光特性を PL 測定法、アニール温度によって変化する結晶性に関して、XRD 測定と透過率測定を用いて測定を行った。

表 4-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜のスパッタリング条件

Yb ₂ O ₃ タブレット枚数	3
RF 電力(W)	200
Ar ガス流量(sccm)	15

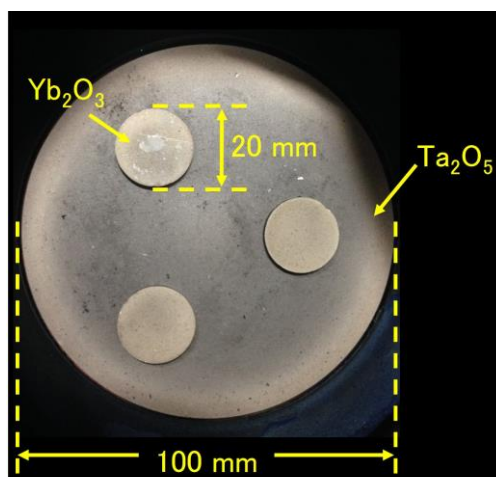


図 4-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜のスパッタリング時ターゲット配置例

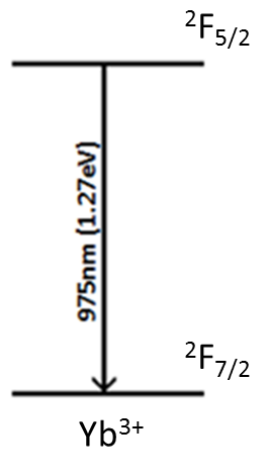


図 4-2 Yb^{3+} のエネルギー準位

4-2-1 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

表 4-1 の条件で作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb}$ 薄膜の PL 測定結果を図 4-3 に示す。

図 4-3 より、980 nm 付近の PL ピークを確認した。これは、 Yb^{3+} の $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ の遷移による発光であると考えられる。また、アニール温度 700°C の場合で最も高い発光強度を得られた。

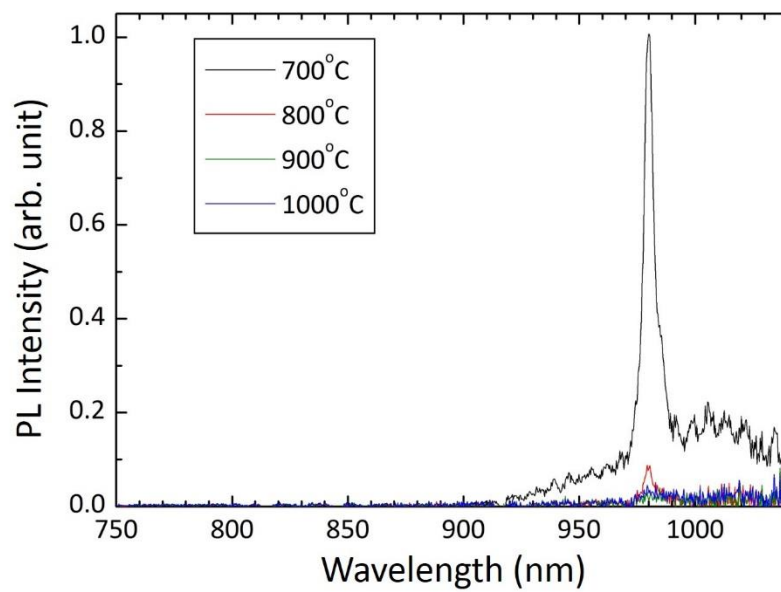


図 4-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb}$ 薄膜の PL 測定結果

4-2-2 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果

4-2-1 節の PL 測定の結果よりアニール温度によって、発光特性に変化が生じていることがわかる。次に、発光強度とは別の光学特性を調べるために、透過率測定を行うことにした。その結果を図 4-4 にまとめる。

図 4-4 より、700°C でアニールした試料は 400 nm 付近から低下、800°C でアニールした試料は波長 330 nm 付近から低下、900、1000°C でアニールした試料は波長 500 nm 付近から低下していることが確認された。このことから、アニール温度が 700°C、800°C、そして、900°C 以上で薄膜の膜質が変化していると考えられる。

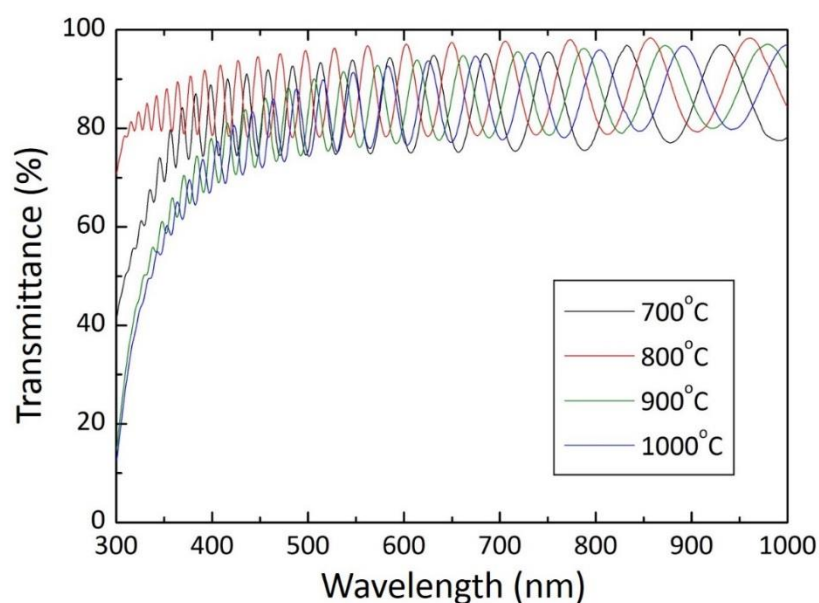


図 4-4 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の透過率測定結果

4-2-3 イッテルビウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の PL ピークの差が確認され、アニール温度によって $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の状態が変化していると考え、XRD 測定による結晶性の評価を行った。測定結果は図 4-5 に示す。アニール温度が 700、800°C の試料からは目立ったピークが確認できず、非結晶であると考えられる。アニール温度が 900、1000°C の試料からはピークが確認でき、データベースを用いて照合をした。1000°C の試料の照合結果を図 4-6 に示す。900、1000°C の試料共に Ta_2O_5 の結晶構造が確認された。

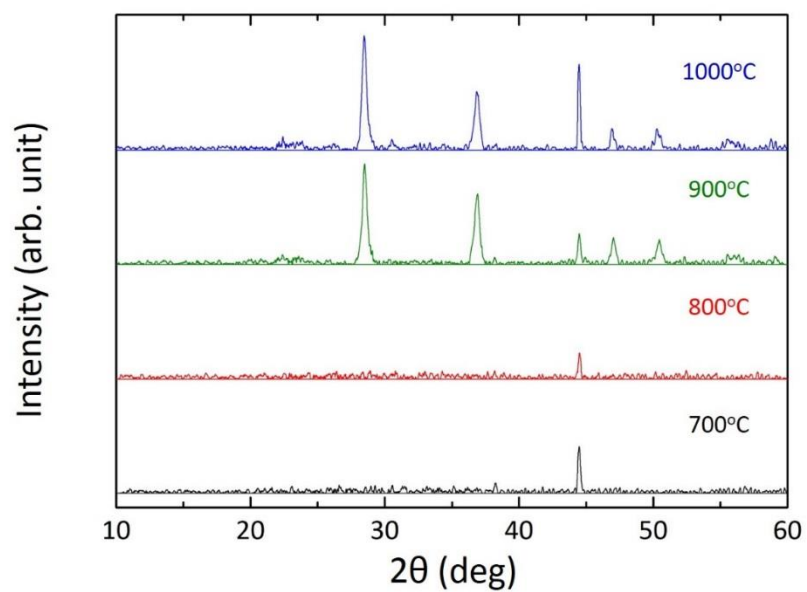


図 4-5 Ta₂O₅:Yb 薄膜の XRD 測定結果

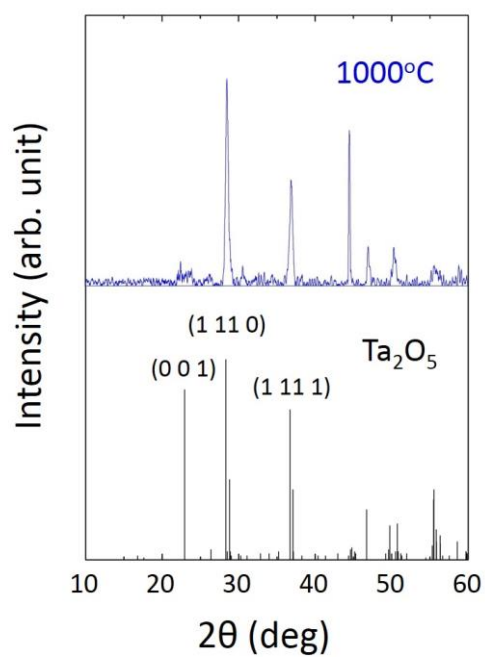


図 4-6 Ta₂O₅:Yb 薄膜（アニール温度 1000°C）の XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

4-3 イットルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製

$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の作製条件に関して表 4-2 にまとめる。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜を作製する際、Ag の濃度によって光学特性にどのような変化が起きるか比較をするため、スパッタリング時に使用する使用する Yb_2O_3 のタブレット枚数は 3 枚に統一し、Ag のタブレットを $1/4 \times 2 \sim 1/4 \times 8$ 枚と変えて合計 7 種類の試料を作製した。図 4-7 にスパッタリング時のターゲット配置図例を示す。また、タブレットの枚数で Ag の添加量に変化しているか確認するために EPMA を使用して濃度を測定した。試料の膜厚と Ag 濃度を表 4-3 にまとめ、タブレット枚数と Ag 濃度との関係を図 4-8 にまとめた。

図 4-7 より Ag 濃度が最も多いのは Ag タブレットを $1/4 \times 7$ 枚使用した試料である。Ag タブレットの枚数に対する Ag 濃度のばらつきが生じてしまった。これは、スパッタリング時の Ta_2O_5 ターゲットに凹凸があることによって、ターゲットのスパッタされる面積に差が生じたことが原因だと考えられる。

表 4-2 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜のスパッタリング条件

Yb ₂ O ₃ タブレット枚数	3
Ag タブレット枚数	$1/4 \times 2$
	$1/4 \times 3$
	$1/4 \times 4$
	$1/4 \times 5$
	$1/4 \times 6$
	$1/4 \times 7$
	$1/4 \times 8$
RF 電力 (W)	200
Ar ガス流量 (sccm)	15

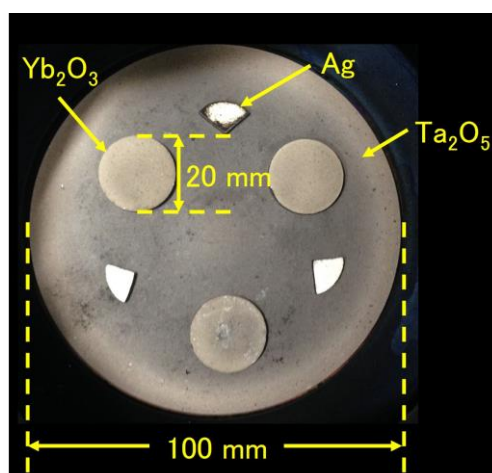


図 4-7 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜のスパッタリング時ターゲット配置例

表 4-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜のタブレット枚数別膜厚と Ag 濃度

Ag タブレット枚数	$1/4 \times 2$	$1/4 \times 3$	$1/4 \times 4$	$1/4 \times 5$	$1/4 \times 6$	$1/4 \times 7$	$1/4 \times 8$
膜厚 (μm)	1.52	1.53	1.51	1.53	1.49	1.55	1.52
Ag 濃度 (mol%)	1.041	1.468	1.328	2.097	2.704	3.052	2.156

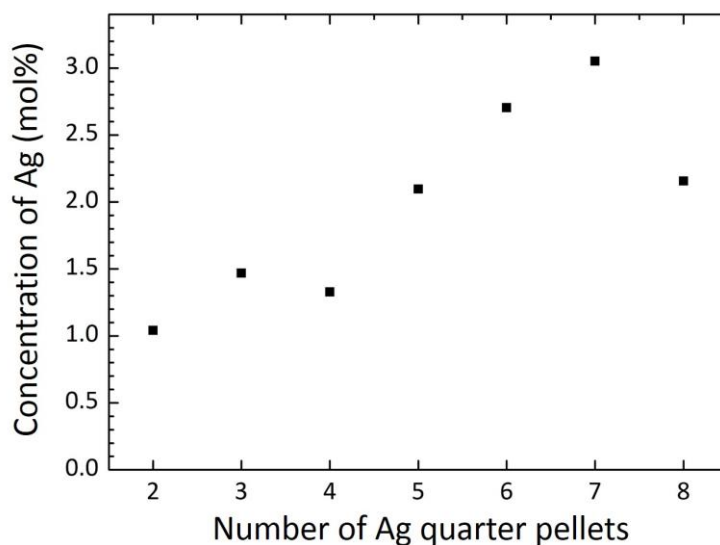


図 4-8 Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の Ag タブレット枚数と Ag 濃度

4-4 イッテルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

4-3 節で作製した Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の PL 測定を行った。測定結果として Ag タブレット 1/4×2 枚 (Ag 濃度 : 1.041 mol%)、Ag タブレット 1/4×7 枚 (Ag 濃度 : 3.054 mol%)、Ag タブレット 1/4×8 枚 (Ag 濃度 : 2.156 mol%) の 3 種類の試料をそれぞれ図 4-9、図 4-10、図 4-11 に示す。

測定結果より、全ての試料から 980 nm 付近に鋭いピークの PL スペクトルを得ることが出来た。これは、Ta₂O₅:Yb 薄膜からも確認した Yb³⁺の ²F_{5/2}→²F_{7/2} の遷移による発光であると考えられる。また、Ag 濃度 2.156 mol%以上の試料は 1000℃でアニールした試料が最も強い PL 強度であったが、Ag 濃度 1.041 mol%の試料は 800℃でアニールした試料が最も強い PL 強度となった。肉眼では白色の発光を確認した。

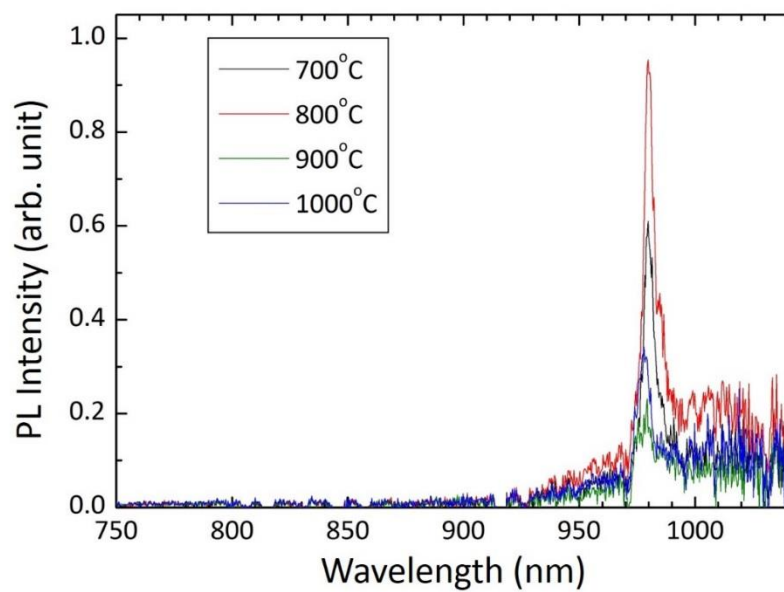


図 4-9 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.041 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の PL 測定結果

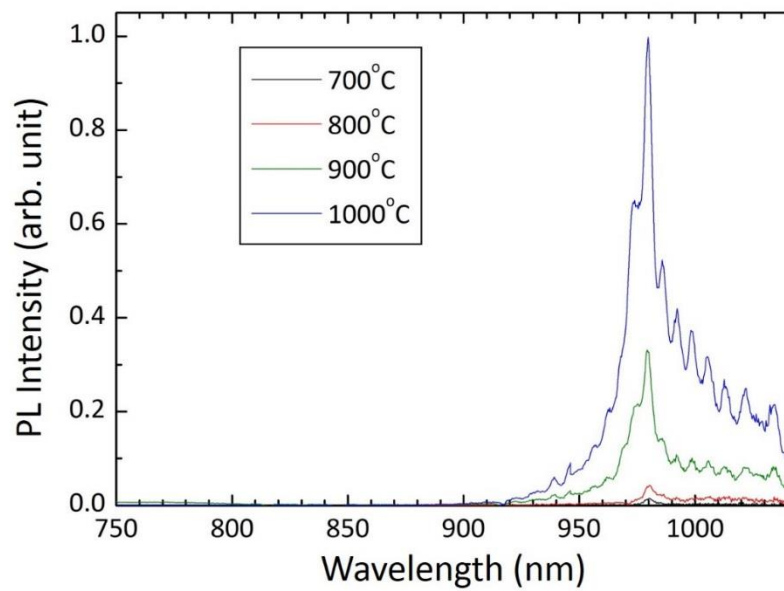


図 4-10 Ag タブレット 7 枚 (Ag 濃度 3.052 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の PL 測定結果

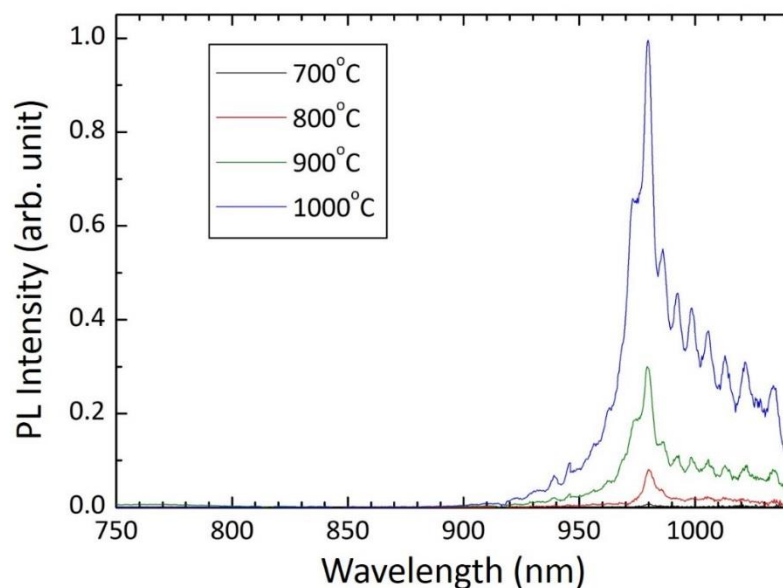


図 4-11 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 2.156 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の PL 測定結果

4-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)

Ag を添加することによる PL 強度の変化を調べるために、4-2 節での Ta₂O₅:Yb 薄膜 (アニール温度 700°C) と 4-4 節での Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜 (Ag 濃度 2.156 mol%) (アニール温度 1000°C) の PL 測定結果の比較をした。その結果を図 4-12 に示す。

図 4-12 より、Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜 (Ag 濃度 2.156 mol%) の方が PL 強度の高いことが確認できた。これによって、Ag 添加によって PL 増強を確認した。

次に Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の Ag 濃度別の PL 強度の比較を行った。アニール温度 1000°C での Yb³⁺由来の 980 nm 付近のピーク値を用いた。また、Ta₂O₅:Yb 薄膜は Ag 濃度 0.0 mol% とした。図 4-13 に示す。

図 4-13 の結果より、Ag 濃度 2.156 mol% で最も強い発光が得られた。また、濃度 2.156 mol% 以上では強度が横ばいになっているので、発光強度を高めるためには、Ag 濃度 2.156 mol% 以上であると考えられる。

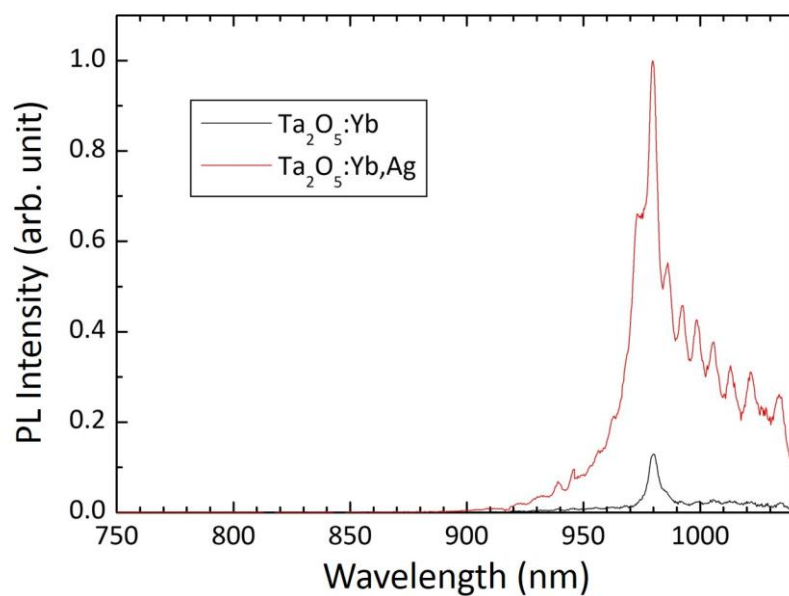


図 4-12 Ta₂O₅:Yb 薄膜と Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の PL 測定結果

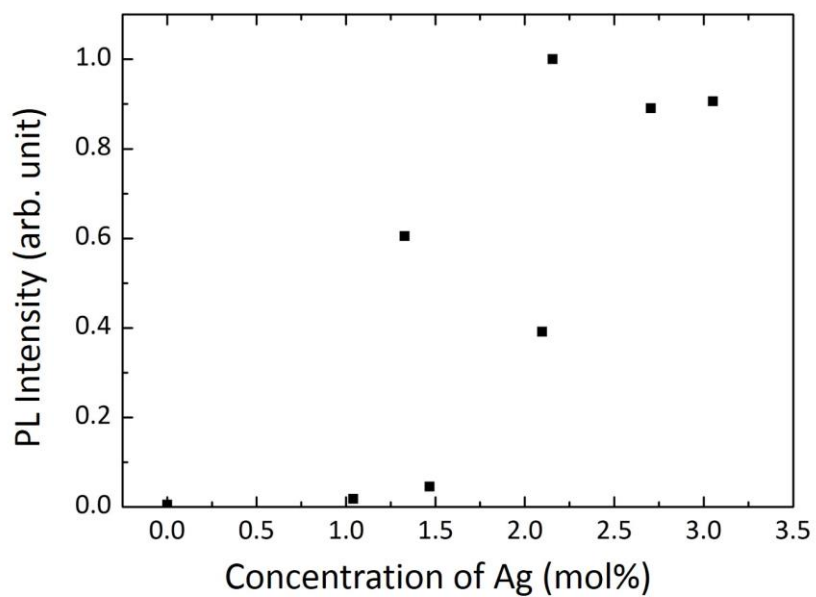


図 4-13 Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の Ag 濃度と PL 測定結果 (波長 980 nm)

4-5 イットルビウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果

第3章と同様に、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の透過率測定を行った。測定結果として Ag タブレット $1/4 \times 2$ 枚 (Ag 濃度 1.041 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 7$ 枚 (Ag 濃度 3.052 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 8$ 枚 (Ag 濃度 2.156 mol%) の3種類の試料をそれぞれ図 4-14、図 4-15、図 4-16 に示す。

透過率測定結果より、Ag 濃度 2.156 mol% と 3.052 mol% のアニール温度 700°C の試料以外で、アニール温度が上がるごとに透過率が下がっていることがわかった。したがって、アニール温度によって薄膜の状態が変化していると考えられる。

Ag 濃度 2.156 mol% と 3.052 mol% のアニール温度 700°C の試料に関しては、アニール処理後の薄膜を肉眼で確認した所、透明でなく黒い薄膜であったため、これが要因として透過率がかなり低くなっていると考えられる。3-5 節で述べた Ag 粒子による影響に関して、 370 nm 付近で大きな変化は見られなかったので、Ag 粒子による影響は無いと考えられる。

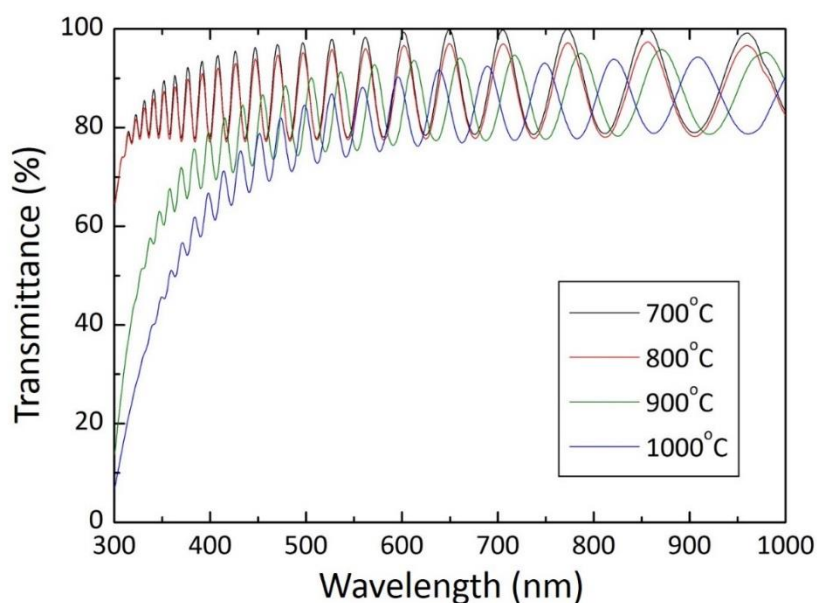


図 4-14 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.041 mol%) 添加 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の透過率測定結果

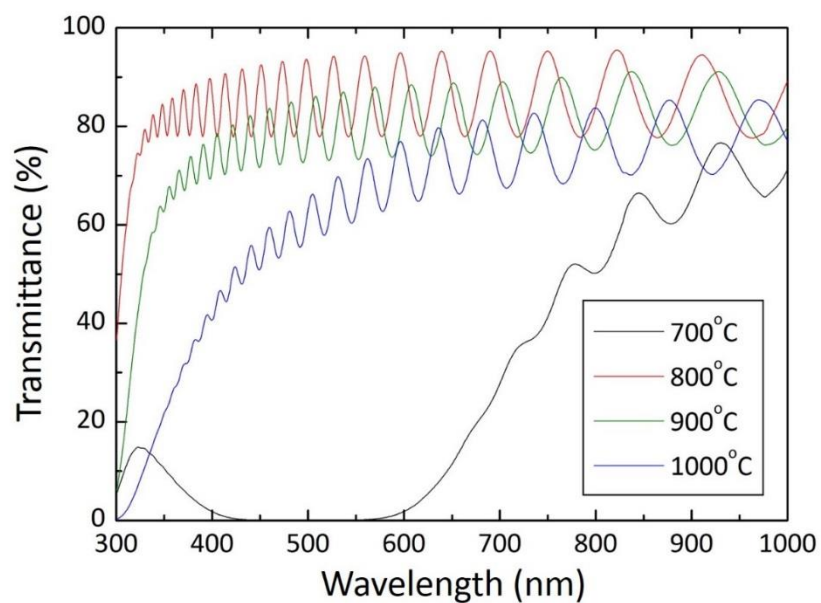


図 4-15 Ag タブレット 7 枚 (Ag 濃度 3.052 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の透過率測定結果

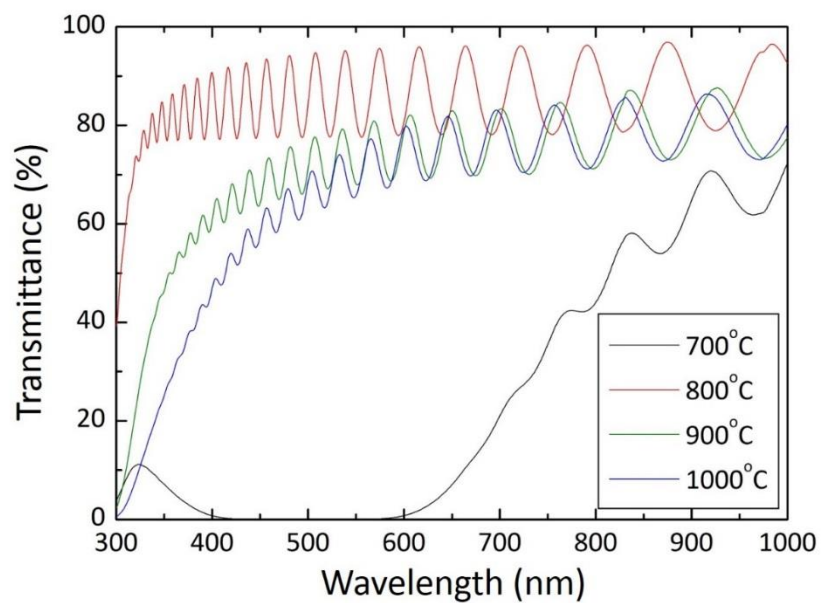


図 4-16 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 2.156 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の透過率測定結果

4-6 イットリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の XRD 測定による結晶性の評価を行った。測定結果として、4-5 節の透過率測定と同様に、測定結果として Ag タブレット 1/4×2 枚 (Ag 濃度 1.041 mol%)、Ag タブレット 1/4×7 枚 (Ag 濃度 3.054 mol%)、Ag タブレット 1/4×8 枚 (Ag 濃度 2.156 mol%) の 3 種類の試料をデータベースでの照合結果も含め、図 4-17～図 4-24 に示す。

Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 : 1.041 mol%) の試料に関して、700℃と 800℃の試料からはピークは確認できず、非晶質であると考えられる。900℃と 1000℃の試料から Ta₂O₅ の結晶が確認した。[3-1]Ag タブレット 7 枚 (Ag 濃度 : 3.054 mol%) と Ag 濃度 2.156 mol% の試料に関して、700℃と 800℃の試料からはピークが確認できず、非晶質であると考えられる。900℃、1000℃の試料から Ta₂O₅ の結晶が確認できた。[3-1]また、1000℃の試料から、Ag₂Ta₈O₂₁ の結晶も確認された。[3-4]この結果より、アニール温度によって結晶構造が変化することが確認できた。Ag 濃度 2.156 mol%以上、そして、1000℃でアニール処理した試料からは Ag₂Ta₈O₂₁ の結晶が形成される。

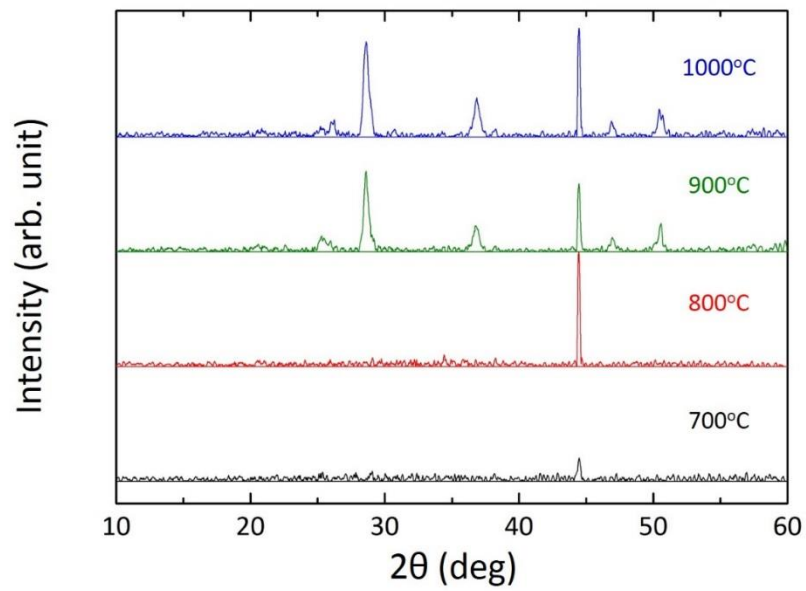


図 4-17 Ag タブレット 2 枚 (Ag 濃度 1.041 mol%) 添加 Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

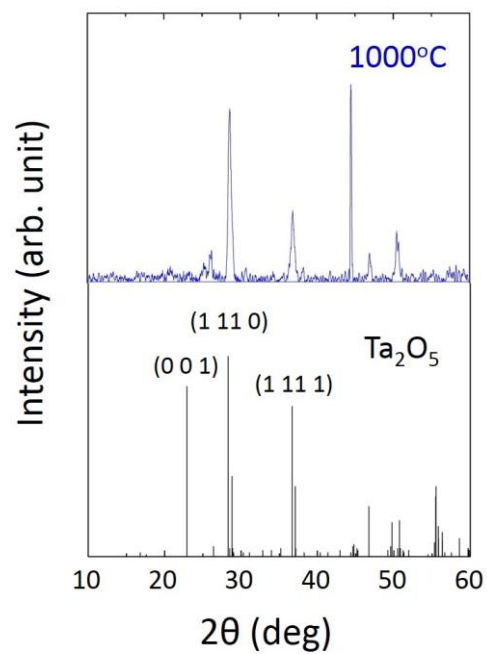


図 4-18 Ag 濃度 1.041 mol%(アニール温度 1000°C)の Ta₂O₅:Eu,Ag 薄膜の XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

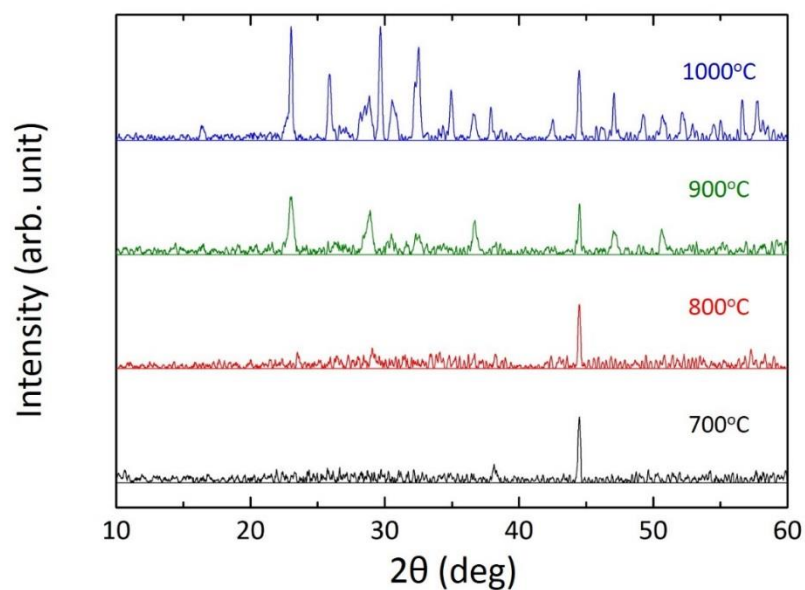


図 4-19 Ag タブレット 7 枚 (Ag 濃度 3.054 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

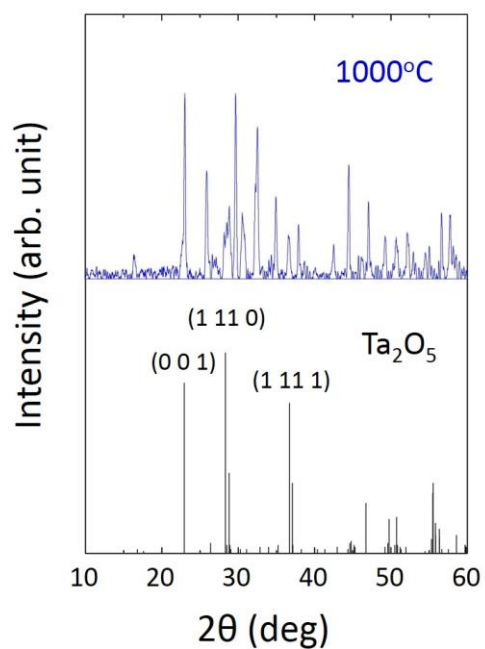


図 4-20 Ag 濃度 3.054 mol% の Ta₂O₅:
Yb,Ag 薄膜 (アニール温度 1000°C) の
XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

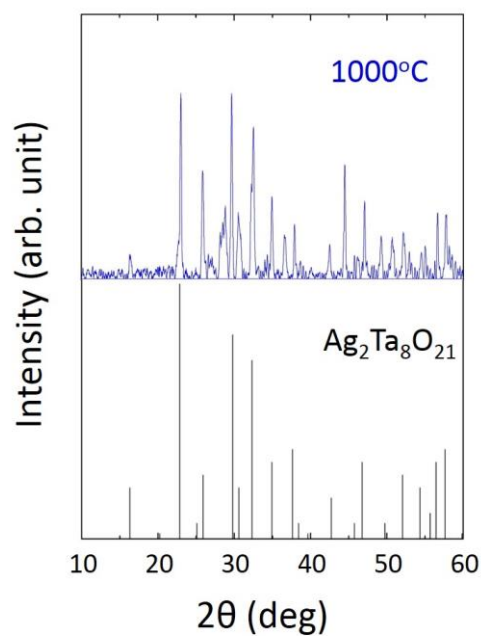


図 4-21 Ag 濃度 3.054 mol% の Ta₂O₅:
Yb,Ag 薄膜 (アニール温度 1000°C) の
XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

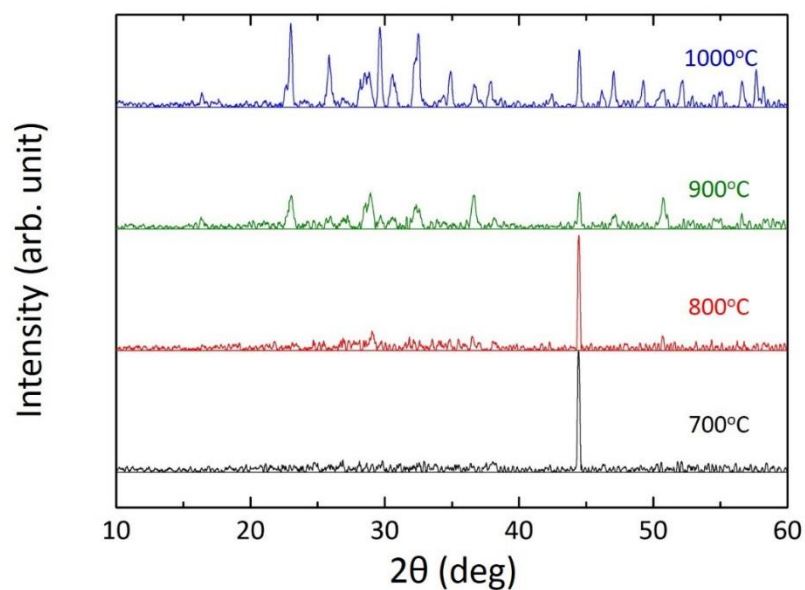


図 4-22 Ag タブレット 8 枚 (Ag 濃度 2.156 mol%) 添加
Ta₂O₅:Yb,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

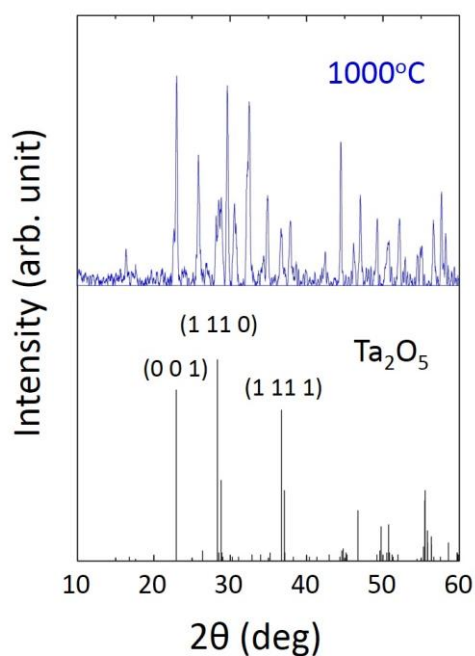


図 4-23 Ag 濃度 2.156 mol% の Ta₂O₅:
Yb,Ag 薄膜 (アニール温度 1000°C) の
XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

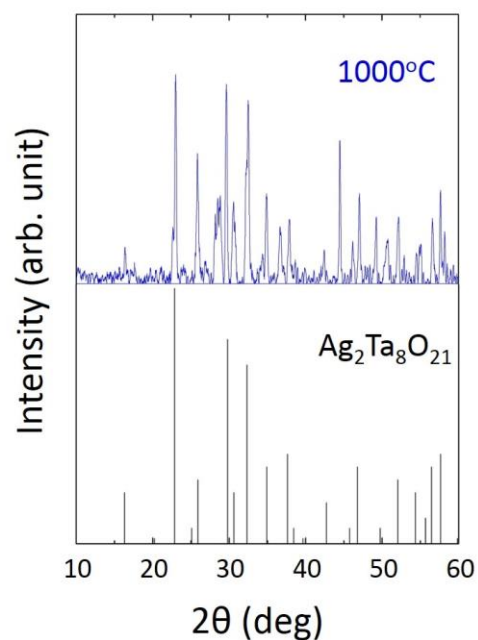


図 4-24 Ag 濃度 2.156 mol% の Ta₂O₅:
Yb,Ag 薄膜 (アニール温度 1000°C) の
XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

4-7 まとめ

本章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の作製と評価を行い、本研究室の過去研究と同様に、肉眼で白色発光が確認でき、 Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ の遷移による発光 980 nm 付近に特に大きい PL ピークが確認した。700°Cの試料より最も強度が高い PL ピークが得られた。XRD 測定より、700°C と 800°Cでは非結晶、900°Cと 1000°Cの試料から Ta_2O_5 の結晶が確認できた。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の強い発光を得るためには、アニール温度は 700°Cで薄膜の状態が非結晶であることが条件であった。

次に $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜の光学特性と比較し、Ag を添加することで特性がどのように変化するか調べた。さらに、Ag 濃度によって特性がどのように変化するか確認するために、Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。

PL 測定に関して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜と同様、 Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ の遷移による 980 nm 付近の強い発光を得ることが出来た。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の PL 強度を比較したところ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Yb,Ag}$ 薄膜の方が強い発光であった。また、今回の場合では Ag 濃度 2.156 mol%の試料からの発光が最大強度であった。Ag 濃度との関係は、Ag 濃度 2.156 mol%以上の場合は強い PL ピークが得られる範囲だと考えられる。

透過率測定では、アニールによって透明にならなかった試料を除いて、アニール温度 1000°Cの試料で透過率が低い値となった。照射光 300 nm で透過率最も低くなっていた。また、今回作製した薄膜から Ag 粒子による影響が見られなかった。

XRD 測定による評価では、アニール温度 1000°Cかつ Ag 濃度 2.156 mol%以上の試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。このことから、 Yb^{3+} 由来の 980 nm の発光をより強くするためには、Ag 濃度約 2.156 mol%以上で、アニール温度が 1000°C、そして、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

第5章 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価

5-1 はじめに

本章では、Tm と Ag を共添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$) 薄膜の作製とその特性の評価を述べる。

本研究室の過去研究で、Tm を添加した酸化タンタル ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$) 薄膜から Tm^{3+} 由来の波長 800 nm の発光が確認されている。[1-7]そこで、スパッタリング法を用いて作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜に Ag を添加することによって Tm^{3+} 由来の発光が增強されるか調査を行った。

5-2 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の作製・評価

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の特性と比較するために $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置と電気炉を用いて作製をした。この試料の膜厚は 1.52 μm であった。試料のスパッタリング条件を表 5-1 に示す。スパッタリング時のターゲットやタブレットの配置を図 5-1 に示す。成膜には、 Ta_2O_5 ターゲットと Tm_2O_3 タブレットを使用した。 Tm_2O_3 は 3 価の Tm イオン (Tm^{3+}) を有している。 Tm^{3+} のエネルギー準位を図 5-2 に示す。[5-1]

試料作製後、第 3 章と第 4 章同様に試料の発光特性を PL 測定法、アニール温度によって変化する結晶性に関して、XRD 測定と透過率測定を用いて測定を行った。

表 5-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜のスパッタリング条件

Tm_2O_3 タブレット枚数	3
RF 電力(W)	200
Ar ガス流量(sccm)	15

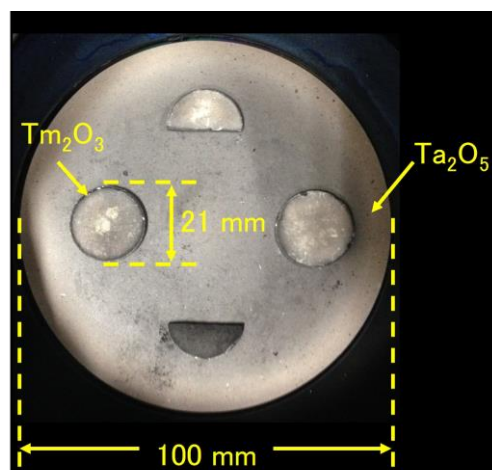


図 5-1 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜スパッタリング時ターゲット配置図例

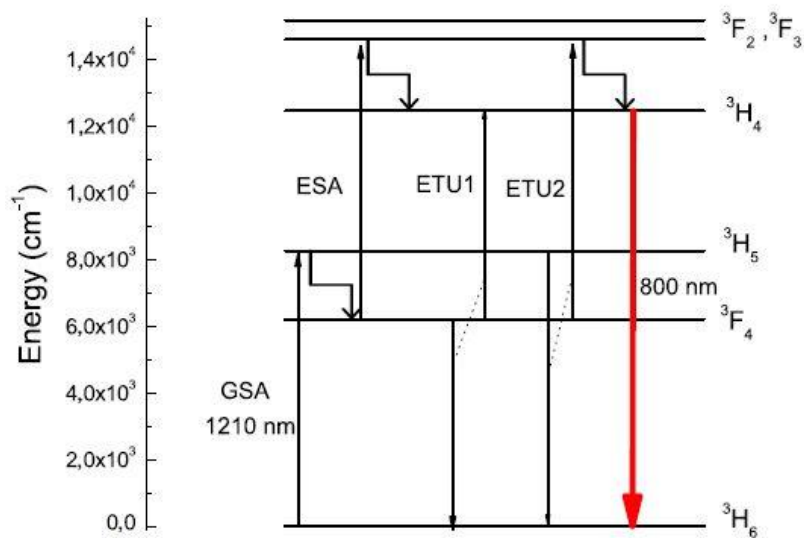


図 5-2 Tm^{3+} のエネルギー準位

5-2-1 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

表 5-1 の条件で作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb}$ 薄膜の PL 測定結果を図 5-3 に示す。アニール温度 700°C から 550 nm を中心とするブロードな発光を観測した。これは、 Ta_2O_5 の酸素欠損による発光だと考えられる。また、アニール温度 700°C と 1000°C の試料から 800 nm 付近の発光を観測した。これは、 Tm^{3+} の ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ の遷移による発光だと考えられる。

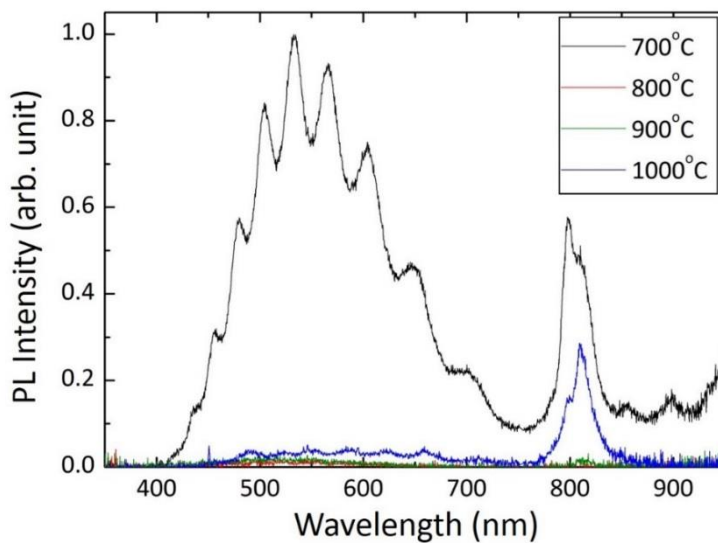


図 5-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm}$ 薄膜の PL 測定結果

5-2-2 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果

5-2-1 節の PL 測定の結果よりアニール温度によって、発光特性に変化が生じていることがわかる。次に、別の光学特性を調べるために、透過率測定を行うことにした。その結果を図 5-4 にまとめる。測定結果より、アニール温度 800℃、700℃、900℃、1000℃の順で透過率が下がっていた。

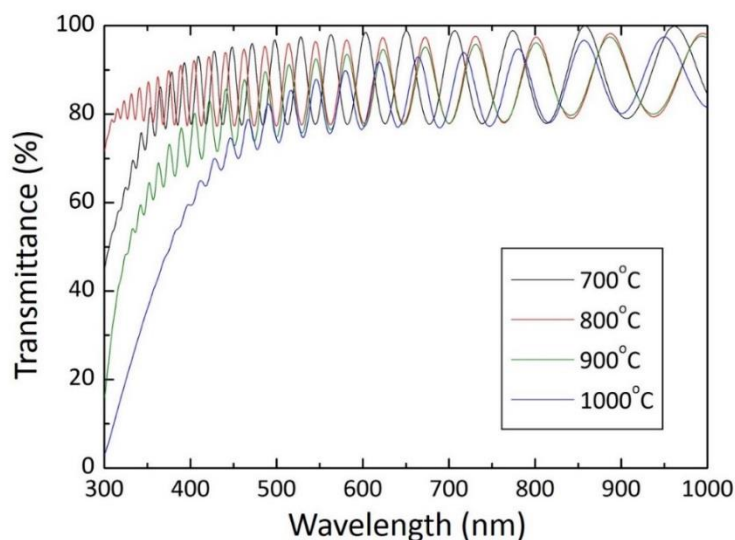


図 5-4 Ta₂O₅:Tm 薄膜の透過率測定結果

5-2-3 ツリウムを添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

アニール温度によって Ta₂O₅:Tm 薄膜の状態が変化していると考え、XRD 測定による結晶性の評価を行った。測定結果は図 5-5 に示す。図 5-4 より、アニール温度が 700、800℃の試料からは目立ったピークが確認できず、非結晶であると考えられる。900、1000℃の試料からはピークが確認でき、データベースを用いて照合した所、900℃、1000℃の試料両方に Ta₂O₅ の結晶構造が確認された。[3-1]1000℃の試料の場合を、図 5-6 に示す。

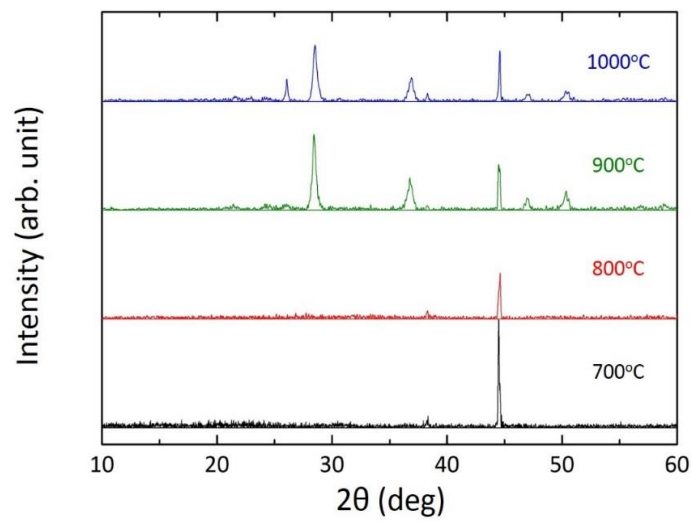


図 5-5 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm}$ 薄膜の XRD 測定結果

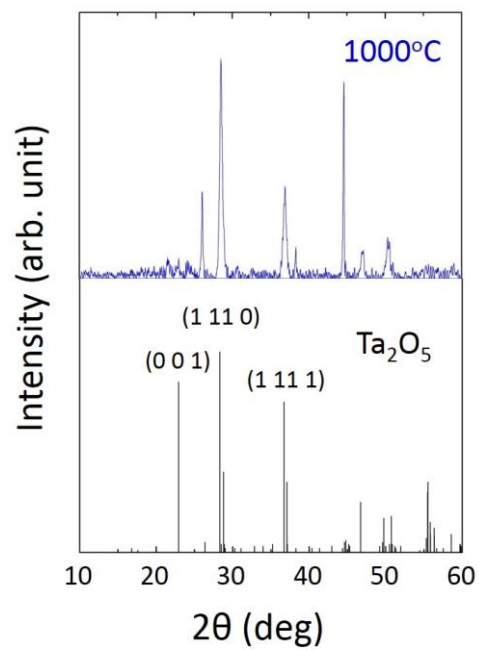


図 5-6 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm}$ 薄膜（アニール温度 1000°C）の XRD 測定結果と Ta_2O_5 の文献値

5-3 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の作製

第3章と第4章、同様、スパッタリング時に使用するAgのタブレット枚数を変えて成膜を行った。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の作製条件に関して表5-2にまとめる。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜を作製する際、Agの濃度によって光学特性にどのような変化が起きるか比較をするため、スパッタリング時に使用する使用する Yb_2O_3 のタブレット枚数は3枚に統一し、Agのタブレットを $1/4 \times 2 \sim 1/4 \times 6$ 枚と変えて合計5種類の試料を作製した。図5-7にスパッタリング時のターゲット配置図例を示す。また、タブレットの枚数でAgの添加量に変化しているか確認するためにEPMAを使用して濃度を測定した。試料の膜厚とAg濃度を表5-3にまとめ、タブレット枚数とAg濃度との関係を図5-8にまとめた。

図5-7よりAg濃度が最も多いのはAgタブレットを $1/4 \times 5$ 枚使用した試料であったため、Agタブレットの枚数に対するAg濃度のばらつきが生じてしまった。これは、スパッタリング時の Ta_2O_5 ターゲットに凹凸があることによって、ターゲットのスパッタされる面積に差が生じたことが原因だと考えられる。

表 5-2 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜のスパッタリング条件

Tm ₂ O ₃ タブレット枚数	2
Ag タブレット枚数	1/4×2
	1/4×3
	1/4×4
	1/4×5
	1/4×6
RF 電力 (W)	200
Ar ガス流量 (sccm)	15

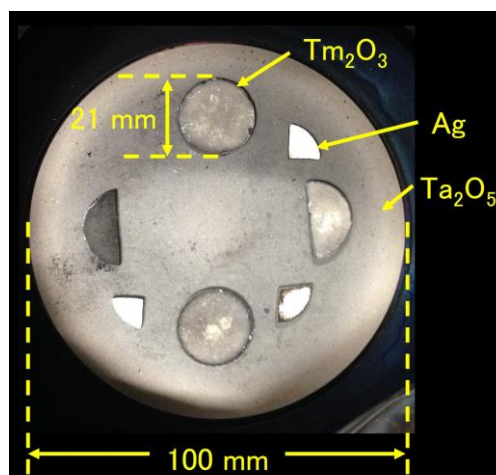


図 5-6 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜スパッタリング時ターゲット配置図例

表 5-3 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜のタブレット枚数別膜厚とAg濃度

Ag タブレット枚数	1/4×2	1/4×3	1/4×4	1/4×5	1/4×6
膜厚 (μm)	1.46	1.55	1.48	1.45	1.53
Ag 濃度 (mol%)	1.172	1.864	1.533	2.070-	1.625

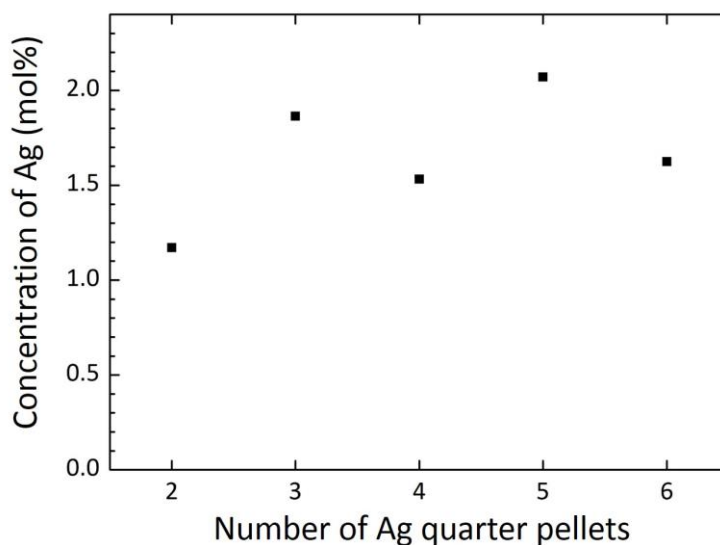


図 5-7 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の Ag タブレット枚数と Ag 濃度

5-4 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の PL 測定結果

5-3 節で述べた $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の PL 測定結果を行った。測定結果として Ag タブレット $1/4 \times 3$ 枚 (Ag 濃度 1.172 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 5$ 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%)、Ag タブレット $1/4 \times 6$ 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) の 3 種類の試料をそれぞれ図 5-9、図 5-10、図 5-11 に示す。

全ての試料から 800 nm 付近に鋭いピークの PL スペクトルを得ることが出来た。これは、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜からも確認した Tm^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ の遷移による発光であると考えられる。[5-1]特にアニール温度 1000°C で最も強い発光を得られた。また、アニール温度によって Ta_2O_5 の酸素欠陥由来のブロードな発光の中心波長が変化していることを確認した。試料の発光に関して、肉眼では白色の発光を確認した。

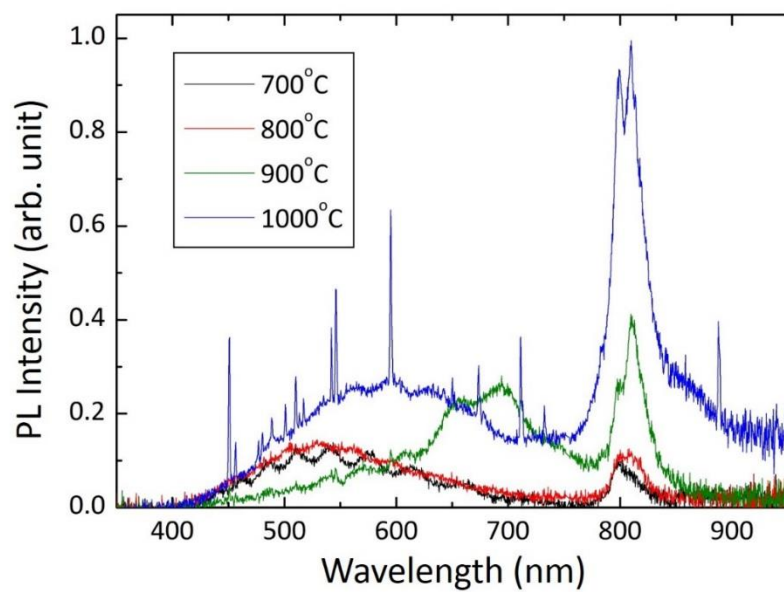


図 5-9 Ag タブレット 3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の PL 測定結果

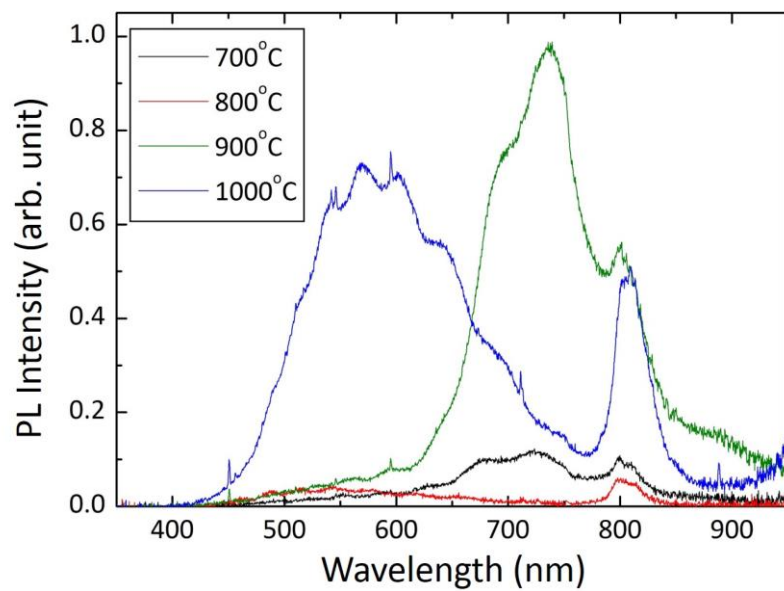


図 5-10 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の PL 測定結果

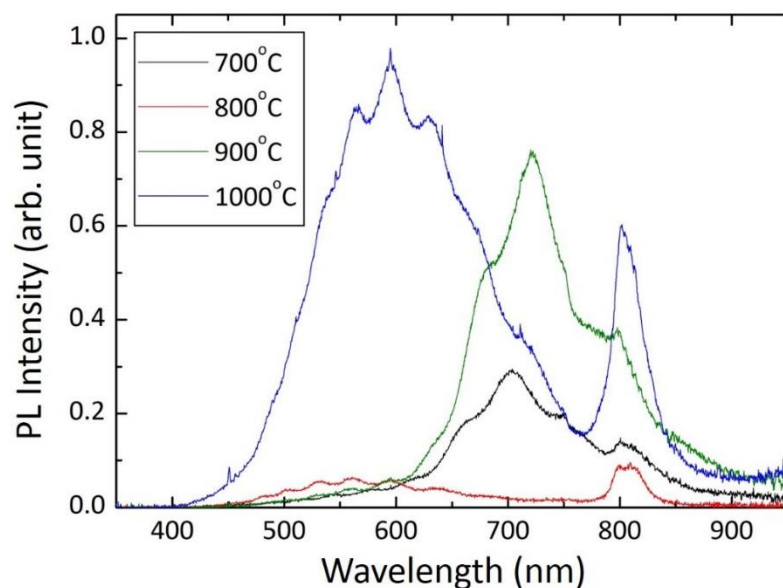


図 5-11 Ag タブレット 6 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の PL 測定結果

5-4-1 PL 測定結果 (Ag 濃度比較)

Ag を添加することによる PL 強度の変化を調べるために、5-2 節での Ta₂O₅:Tm 薄膜 (アニール温度 700°C) と 5-4 節での Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜 (Ag 濃度 1.625 mol%) (アニール温度 1000°C) の PL 測定結果の比較をした。その結果を図 5-12 に示す。

図 5-12 より、Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜 (Ag 濃度 1.625 mol%) の方が PL 強度の高いことが確認できた。これによって、Ag 添加によって PL 増強を確認した。

次に Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の Ag 濃度別の PL 強度の比較を行った。アニール温度 1000°C での Tm³⁺由来の 800 nm 付近のピーク値を用いた。また、Ta₂O₅:Tm 薄膜は Ag 濃度 0.0 mol% とした。図 5-13 に示す。

図 5-13 の結果より、Ag 濃度 1.625 mol% で最も強い発光が得られた。また、Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の発光の全てが Ta₂O₅:Tm 薄膜の発光強度より強くなっていることを確認した。

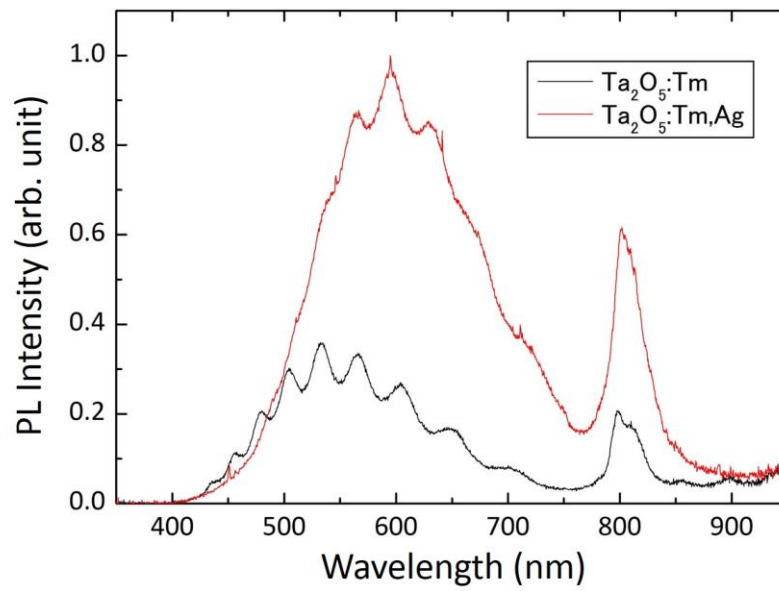


図 5-12 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb,Ag}$ 薄膜の PL 測定結果

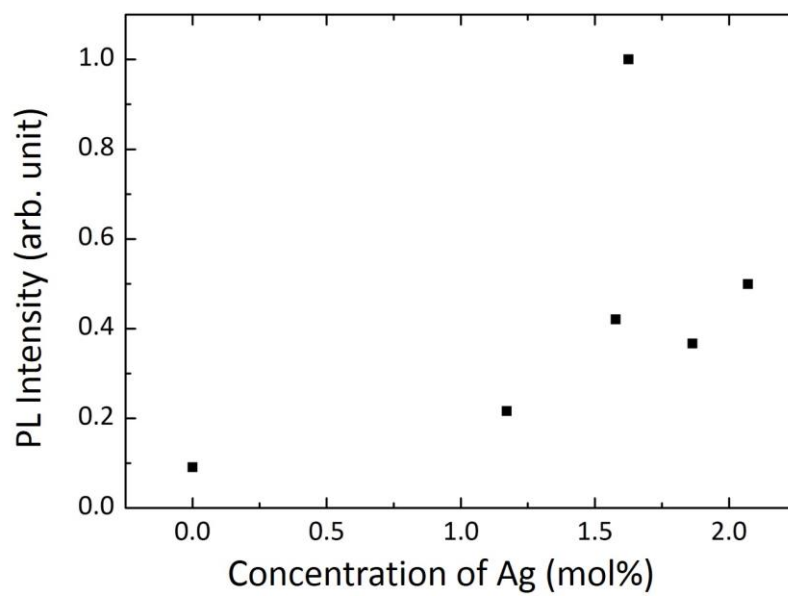


図 5-13 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm,Ag}$ 薄膜の Ag 濃度と PL 測定結果 (波長 800 nm)

5-5 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の透過率測定結果

第3章、第4章と同様に、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm,Ag}$ 薄膜の透過率測定を行った。測定結果として Ag タブレット 1/4×3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%)、Ag タブレット 1/4×5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%)、Ag タブレット 1/4×6 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) の3種類の試料をそれぞれ図 5-14、図 5-15、図 5-16 に示す。

透過率測定結果より、Ag 濃度 1.865 mol% の試料に関して、アニール温度が上がるほど透過率が下がる傾向になった。Ag 濃度 2.070 mol% と 1.625 mol% の試料に関して、800°C、700°C、900°C、1000°C の順に透過率が下がっていた。5-4 節の PL 測定の結果と比較すると、PL 強度が高いほど透過率の値が下がっていた。これは、アニール温度が高くなるほど光を吸収しやすくなると考えられる。3-5 節、4-5 節で述べた Ag 粒子による影響に関して、370 nm 付近で大きな変化は見られなかったので、Ag 粒子による影響は無いと考えられる。

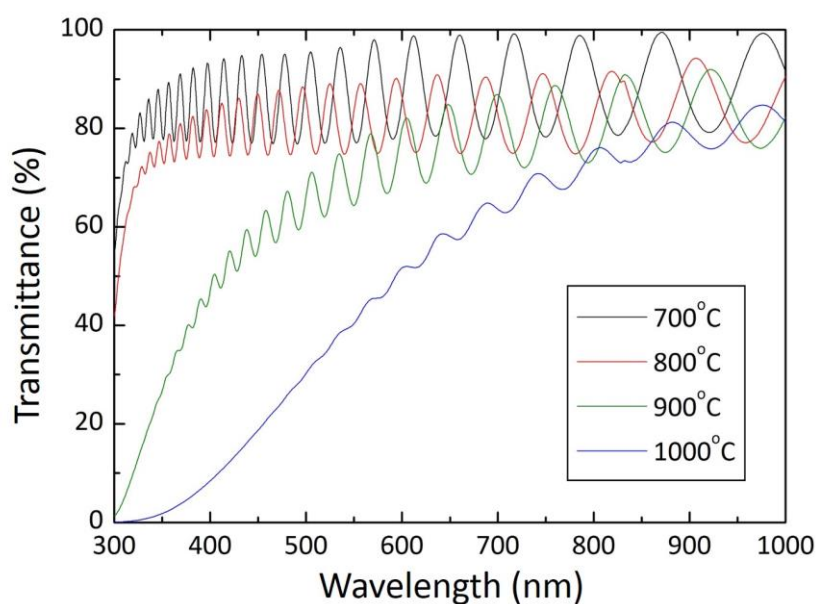


図 5-14 Ag タブレット 3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%) 添加 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm,Ag}$ 薄膜の透過率測定結果

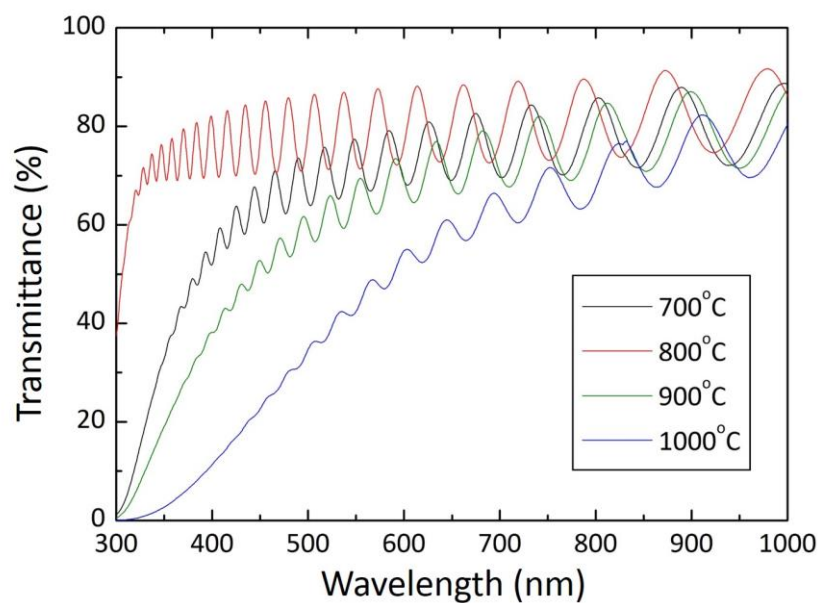


図 5-15 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%) 添加 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm,Ag}$ 薄膜の透過率測定結果

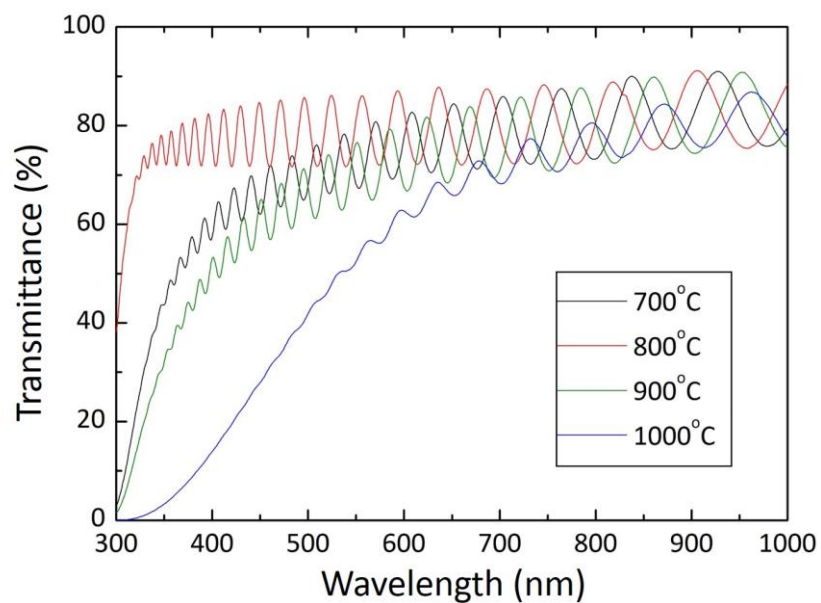


図 5-16 Ag タブレット 6 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Tm,Ag}$ 薄膜の透過率測定結果

5-6 ツリウムと銀を共添加した酸化タンタル薄膜の XRD 測定結果

Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の XRD 測定による結晶性の評価を行った。測定結果として、5-5 節の透過率測定と同様に、Ag タブレット 1/4×3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%)、Ag タブレット 1/4×5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%)、Ag タブレット 1/4×6 枚 (Ag 濃度 1.533 mol%) の 3 種類の試料の測定結果、データベースとの照合結果を含めて、図 5-17～図 5-25 に示す。

Ag タブレット 3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%) の試料に関して、700℃と 800℃の試料からはピークは確認できず、非晶質であると考えられる。900℃と 1000℃の試料から Ta₂O₅ と Ag₂Ta₈O₂₁ の結晶が確認した。[3-2][3-3] Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%) と Ag タブレット 6 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) の試料に関して、800℃の試料からはピークが確認できず、非晶質であると考えられる。700℃、900℃、1000℃の試料から Ta₂O₅ の結晶が確認できた。[3-2]また、1000℃の試料から、Ag₂Ta₈O₂₁ の結晶が確認された。[3-3]この結果より、アニール温度によって結晶構造が変化することが確認でき、1000℃でアニール処理した試料からは Ag₂Ta₈O₂₁ の結晶が形成されることがわかった。

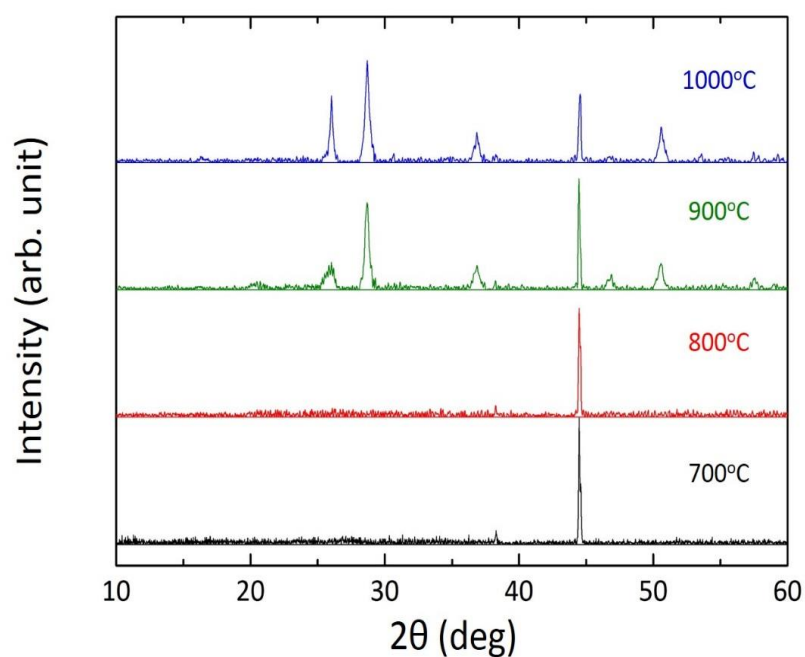


図 5-17 Ag タブレット 3 枚 (Ag 濃度 1.864 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

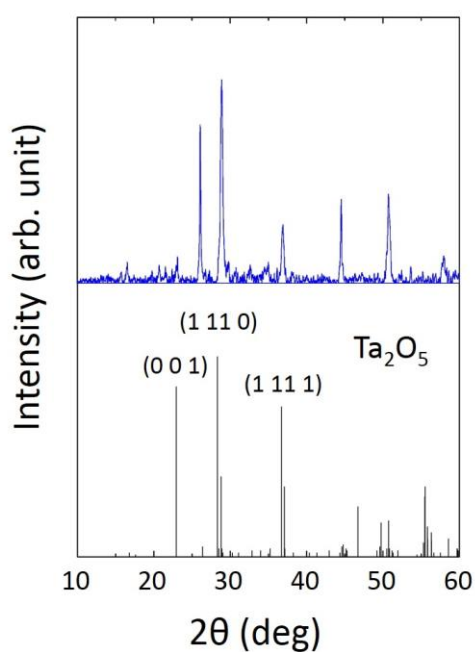


図 5-18 Ag 濃度 1.864 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

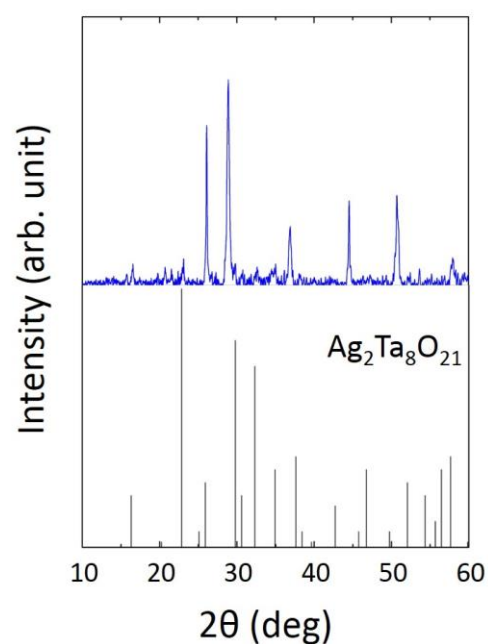


図 5-19 Ag 濃度 1.864 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

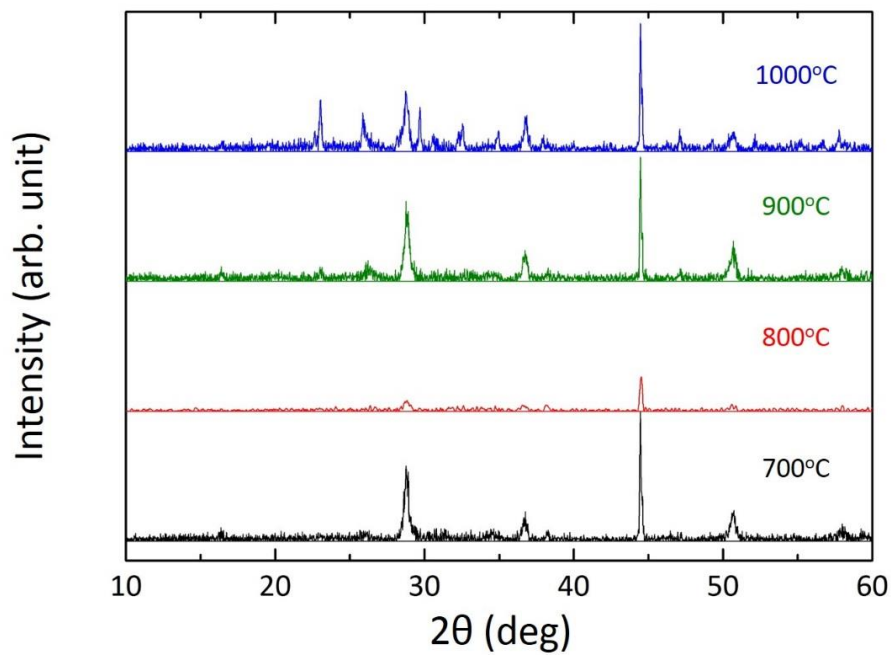


図 5-20 Ag タブレット 5 枚 (Ag 濃度 2.070 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

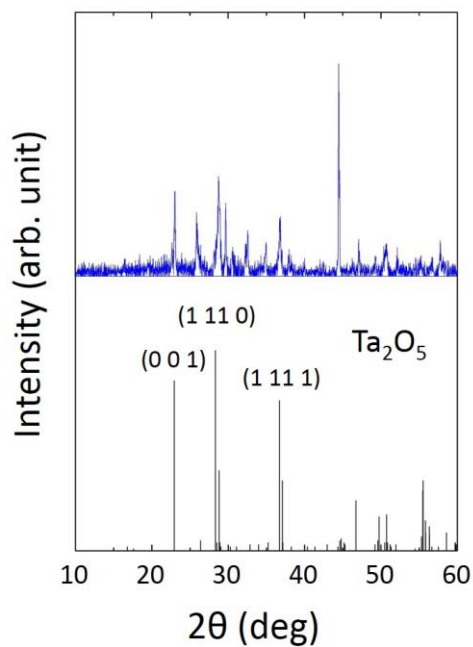


図 5-21 Ag 濃度 2.070 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

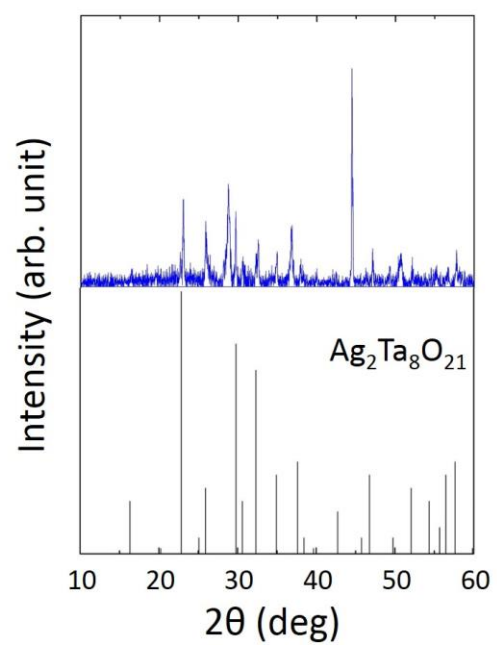


図 5-22 Ag 濃度 2.070 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

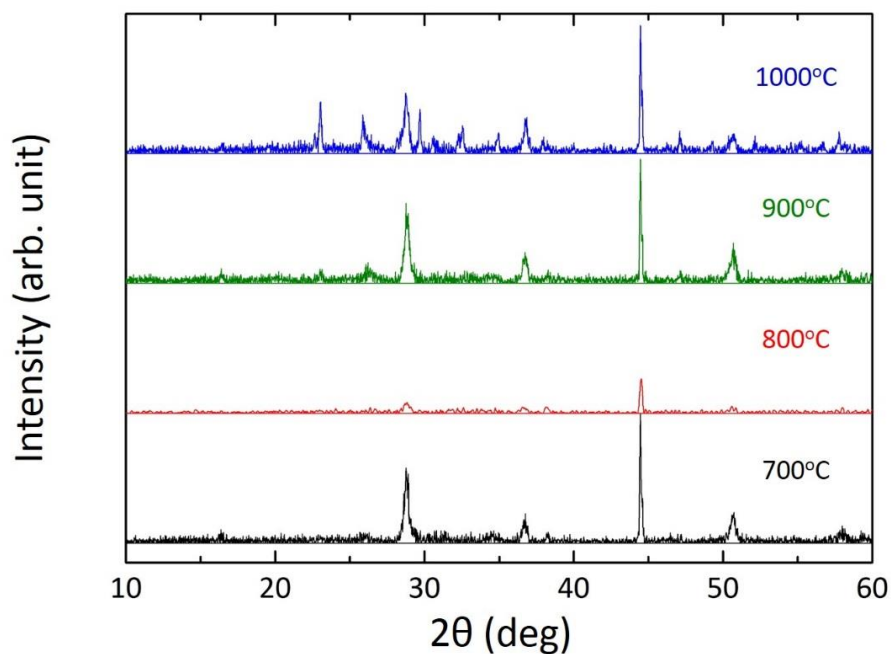


図 5-23 Ag タブレット 6 枚 (Ag 濃度 1.625 mol%) 添加
Ta₂O₅:Tm,Ag 薄膜の膜 XRD 測定結果

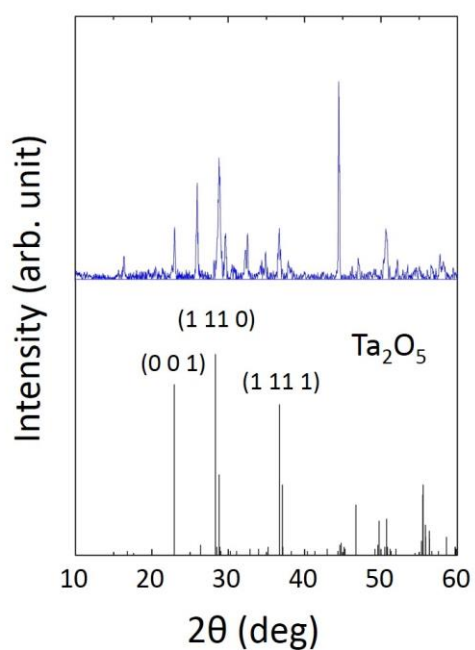


図 5-24 Ag 濃度 1.625 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ta₂O₅ の文献値

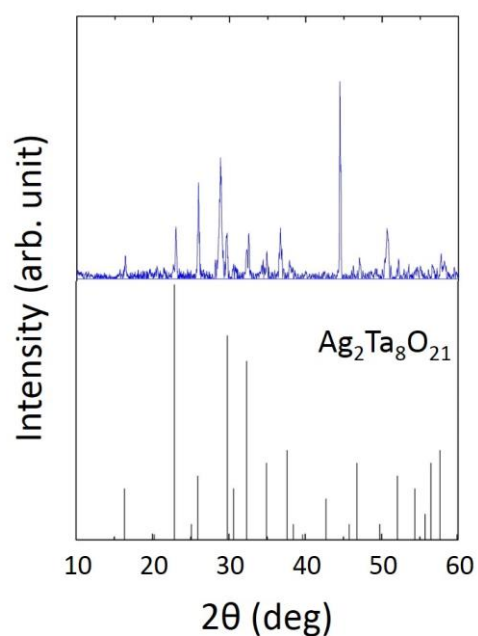


図 5-25 Ag 濃度 1.625 mol% の Ta₂O₅:
Tm,Ag 薄膜(アニール温度 1000°C)の
XRD 測定結果と Ag₂Ta₈O₂₁ の文献値

5-7 まとめ

本章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜の作製と評価を行い、本研究室の過去研究と同様に、肉眼で白色発光が確認でき、 Tm^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ の遷移による発光 800 nm 付近に鋭い PL ピークと Ta_2O_5 の酸素欠損による 550 nm を中心とするブロードな発光を確認した。700°C の試料より最も強度が高い PL ピークが得られた。透過率測定と XRD 測定より、700°C と 800°C では非結晶、900°C と 1000°C の試料から Ta_2O_5 の結晶が確認できた。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜の強い発光を得るためには、アニール温度は 700°C で薄膜の状態が非結晶であることが条件であった。

次に $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜の光学特性と比較し、Ag を添加することで特性がどのように変化するか調べた。さらに、Ag 濃度によって特性がどのように変化するか確認するために、Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。しかし、Ag タブレット枚数を増やしても Ag 濃度が低くなってしまう場合があった。これは、スパッタリング時の Ta_2O_5 ターゲットに凹凸があったことが原因と考えられる。

PL 測定に関して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜と同様、 Tm^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ の遷移による 800 nm 付近の発光と Ta_2O_5 の酸素欠損による 550 nm を中心とするブロードな発光を得ることが出来た。酸素欠損の発光に関してアニール温度によって、ブロードな発光の中心波長が異なった。これは、アニール温度によって結晶性が異なったことが原因だと考えられる。 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の PL 強度の比較をしたところ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の方が強い発光を得ることが出来た。 Tm^{3+} 由来の発光に関して、今回の場合では Ag 濃度 1.625 mol% の試料からの発光が最大強度であり、Ag を添加することによって PL 強度の増強を確認した。

XRD 測定による結晶性の評価では、Ag を添加して 1000°C でアニール処理した試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。このことから、発光をより強くするためには、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

第 6 章 結言

第 1 章では、緒言として本研究の研究背景、研究目的等の概要を述べた。

第 2 章では、酸化タンタル薄膜の作製方法と評価方法について述べた。作製方法に関して、主に RF マグネトロンスパッタリングについて述べた。評価方法に関して、PL 測定、透過率測定、XRD 測定、EPMA について述べた。

第 3 章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 薄膜の作製と評価を行い、 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の遷移による 615 nm 付近の特に強い発光を確認した。次に $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。スパッタリング時に Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。PL 測定に関して、 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の遷移による 615 nm 付近のピークが最も強い発光であった。今回の場合では Ag 濃度 1.790 mol% の試料からの発光が最大強度であった。透過率測定では、アニール温度 1000°C の試料で透過率が低い値となった。照射光 300 nm で透過率最も低くなっていた。また、今回作製した薄膜から Ag 粒子による影響が見られなかった。XRD 測定による評価では、PL 強度が最も大きい試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu,Ag}$ 薄膜の発光をより強くするためには、Ag 濃度 1.8 mol% ~ 3.3 mol%、アニール温度が 1000°C、そして、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

第 4 章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb}$ 薄膜の作製と評価を行い、 Yb^{3+} の ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ の遷移による発光 980 nm 付近に特に大きい PL ピークを確認した。次に $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。スパッタリング時に Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。PL 測定に関して、 Yb^{3+} の ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ の遷移による 980 nm 付近の強い発光を得ることが出来た。今回の場合では Ag 濃度 2.156 mol% の試料からの発光が最大強度であった。透過率測定では、アニールによって透明にならなかった試料を除いて、アニール温度 1000°C の試料で透過率が低い値となった。照射光 300 nm で透過率最も低くなっていた。また、今回作製した薄膜から Ag 粒子による影響が見られなかった。XRD 測定による評価では、アニール温度 1000°C かつ Ag 濃度 2.156 mol% 以上の試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。このことから、 $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Yb,Ag}$ 薄膜の発光をより強くするためには、Ag 濃度約 2.156 mol% 以上で、アニール温度が 1000°C、そして、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

第 5 章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜の作製と評価を行い、本研究室の過去研究と同様に、肉眼で白色発光が確認でき、 Tm^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ の遷移による発光 800 nm 付近に鋭い発光と Ta_2O_5 の酸素欠損による 550 nm を中心とするブロードな発光を確認した。次に $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm,Ag}$ 薄膜の作製と評価を行った。Ag タブレットの枚数を変えることによって、Ag 濃度を変えた試料を作製した。PL 測定に関して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Tm}$ 薄膜と同様、 Tm^{3+} の $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ の遷移による 800 nm 付近の発光と Ta_2O_5 の酸素欠損による 550 nm を中心とするブロードな発光を得ることが出来た。酸素欠損の発光に関してアニール温度によって、ブロードな発光の中心波長が異なった。これは、アニール温度によって結晶性が異なったことが原因だと考えられる。 Tm^{3+} 由来の発光に関して、今回の場合では Ag 濃度 1.625 mol% の試料からの発光が最大強度であり、Ag を添加することによって PL 強度の増強を確認した。XRD 測定による結晶性の評価では、Ag を添加して 1000°C でアニール処理した試料から $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が確認でき、この結晶が発光増強の原因と考えられる。このことから、発光をより強くするためには、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶が形成されることが条件であると考えられる。

謝辞

本修士論文作成をするのにあたり、この 3 年間の研究に取り組む中で数多くの方のお力添えをいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

指導教員の花泉修教授には、この様な大変興味深く素晴らしいテーマを与えて頂いたこと、また、研究を行う上で必要な設備の提供をしてくださったことに心より感謝を申し上げます。

尾崎俊二准教授には、お忙しい中本論分の審査をして頂き誠にありがとうございました。

三浦健太准教授には、実験を行う際の注意点、また、結果からわかることや課題・問題点など丁寧で的確な対応で研究を充実したものに頂き誠にありがとうございます。

加田渉助教には、本研究に関して様々な場面で多数のご指導、ご助言をしてくださった上に、研究だけでなく、生活面まで支えて頂き大変感謝しております。

野口克也技術専門職員には、研究室内の様々な設備において丁寧かつ的確なサポートをして頂き、研究を円滑に進めることができたことに大変感謝しております。

修士 1 年の金久保将大氏、学部 4 年の瀬川伸氏、町田萌氏には、研究に際して様々な面でサポートして頂き、研究を進めることができたこと、そして、研究室での生活においても親身に接して頂き楽しい日々を送ることができたことに大変感謝しております。

花泉研究室の同期院生には、些細なことでも相談に乗って下さり、そして、お互いを励まし合うことで充実した研究生活を過ごさせてくれたことに感謝しております。また、花泉・三浦研究室の修士 1 年及び 4 年生の方々も親しく接して頂き楽しく日々を送ることができたことに大変感謝しております。

最後に、私を支えてくださり、大学での学ぶ機会を与えてくださった両親に心から感謝いたします。

本研究は多くの方々のご指導、ご助言のもとになされたものであり、様々な面で協力いただいた皆様にもう一度感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

参考文献

- [1-1] 東京電機大学出版局 “半導体工学 第2版” p220
- [1-2] Cid, M., Stem, N., Brunetti, C., Beloto, A.F. and Ramos, C.A.S. (1998)
Improvements in Anti-Reflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells.
Surface and Coatings Technology, 106, 117-120.
- [1-3] M. Zhu, Z. Zhang, and W. Miao, “Intense photoluminescence from amorphous oxide films,” Appl. Lett., vol.89, 021915, July 2006.
- [1-4] 伏木巖穰, “発光性薄膜の形成とデバイス応用技術に関する研究”, 群馬大学修士学位論文, 2009年3月.
- [1-5] 鈴木鉄人, 「スパッタリング法を用いた光機能性酸化物薄膜の作製と評価に関する研究」, 群馬大学修士学位論文, 2013年3月
- [1-6] 田村知久 「イッテルビウム添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価に関する研究」, 群馬大学学士学位論文, 2011年3月
- [1-7] 大澤拓視, 「機能性材料を添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価に関する研究」, 群馬大学修士学位論文, 2014年3月
- [1-8] 横田佑也, 「スパッタリング法を用いた機能性金属添加タンタル酸化物薄膜の作製とその発光特性の評価に関する研究」, 群馬大学修士学位論文, 2015年3月
- [1-9] Raja J. Amjad, M.R Sahar, S.K Ghoshal, 「Enhanced infrared to visible upconversion emission Er^{3+} doped phosphate glass: Role of silver nanoparticles」, Journal of Luminescence 132 (2012) 2714-2718.
- [2-1] 中澤 達夫・藤原 勝幸他 “電気・電子材料” p128-129
- [2-2] EPMA のしくみと試料分析例 by KASADA
(http://akebia.jim.tottori-u.ac.jp/~www_tec/epma/epma.html)
- [3-1] 蛍光体同学会 “蛍光体ハンドブック” オーム社 pp119-120

[3-2] JCPDS No.00-025-0922, PDF, International center for diffraction data: Newton square, PA.

[3-3] JCPDS No.00-035-1191, PDF, International center for diffraction data: Newton square, PA.

[3-4] Geon Joon Lee Hee Soo Kim, Chong Se “Optical and Structural Properties of Ag:Ta₂O₅ Nanocomposites” Nanoscience and Nanotechnology vol. 13, 3451-3454, 2013

[3-5] 岡本 隆之, 梶川 浩太郎 ”プラズモニクス 基礎と応用” 講談社 pp.186-188

[3-6] JCPDS No.00-021-1344, PDF, International center for diffraction data: Newton square, PA.

[4-1] Hongtao Suna,b, Shiqing Xua,b, Shixun Daia, Junjie Zhanga, Lili Hua, Zhonghong Jianga “Intense frequency upconversion fluorescence of Er³⁺/Yb³⁺-codoped novel potassium-barium-strontium-lead-bismuth glasses” Journal of Alloys and Compounds 391 (2005) 198–201

[5-1] U.R.Rodríguez-Mendoza , F.Lahoz “NIR upconversion emission of Tm³⁺ doped glassceramics for solar cells applications” Journal of Luminescence 179 (2016) 40–43